



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 080 976**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
24.09.86

(51) Int. Cl. 4: **A 61 K 7/06**

(21) Anmeldenummer: **82810503.1**

(22) Anmeldetag: **24.11.82**

(54) **Gemische aus quaternären, polymeren Ammoniumsalzen auf Acrylbasis, aus quaternären, mono- bis oligomeren Ammoniumsalzen und aus Tensiden, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Mitteln.**

(30) Priorität: **30.11.81 CH 7655/81**

(73) Patentinhaber: **CIBA- GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, CH- 4002 Basel (CH)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.06.83 Patentblatt 83/23

(72) Erfinder: **Moldovanyi, Laszlo, Dr., Austrasse 78, CH- 4051 Basel (CH)**
Erfinder: **Farnley, Charles, Dr., Wettsteinanlage 50, CH- 4125 Riehen (CH)**
Erfinder: **Hungerbühler, Walter, Höhenstrasse 8, CH- 4125 Riehen (CH)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
24.09.86 Patentblatt 86/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A-0 045 720
EP-A-0 047 714
GB-A-1 073 947
GB-A-1 342 176
GB-A-2 027 045

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 8, 21. August 1978, Seite 332, Spalte 2, Nr. 65141d, Columbus, Ohio, USA

PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 3, Nr. 68(C-48), 13. Juni 1979, Seite 128C48, 2. Zusammenfassung
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 92, Nr. 14, April 1980, Seite 343, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 116256s, Columbus, Ohio, USA

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP0 080 976 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Liber, Stockholm 1986

66

Beschreibung

In der Haarpflege stellt die Reinigung der Haare einen der wichtigsten Vorgänge dar. Neuerdings werden als Reinigungsmittel zweckmäßig synthetische Waschrohstoffe eingesetzt, die den Vorteil aufweisen, auch bei hoher Wasserhärte ihre volle Reinigungskraft zu behalten. Bei alleiniger Verwendung von Waschrohstoffen zeigt das behandelte Haar in der Regel keine Konditioniereffekte.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein für kosmetische Zwecke, insbesondere für die Haarpflege geeignetes, kostengünstiges Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das neben einer guten Waschwirkung die Erzielung ausgezeichneter Konditioniereffekte auf dem Haar ermöglicht. Diese sog. Konditioniereffekte stellen einen Sammelbegriff für u.a. folgende erwünschte Eigenschaften des behandelten

Haares dar:

- leichte Nass- und Trockenkämmbarkeit
- Verhinderung der statischen Aufladung
- keine negative Beeinträchtigung des ursprünglichen Glanzes

15 - Aspekt, insbesondere Volumen und Fülle

- Griff.

Gute Konditioniereffekte sind mit monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen insbesondere in Nachspülmitteln erreichbar. Die Affinität dieser Ammoniumsalze zum Haarkeratin ist jedoch nur in Abwesenheit von synthetischen Waschrohstoffen, insbesondere von anionischen Tensiden, voll gewährleistet so dass der Einsatz solcher Ammoniumsalze in Shampoos kaum in Frage kommt. Um an sich gute Konditioniereffekte zu erzielen, ist es deshalb in der Regel nötig, Haar zuerst zu shampoonieren und in einer getrennten, weiteren Stufe mit einem tensidarmen Nachspülmittel zu behandeln, das das angegebene quaternäre Ammoniumsalz enthält. Obwohl die monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalze an sich im allgemeinen besonders preisgünstig sind, ist ihre begrenzte Formulierungsmöglichkeit ein wesentlicher Nachteil, indem immer ein zweistufiges und damit recht aufwendiges Haarbehandlungsverfahren erforderlich ist.

Auch mit hochmolekularen, polymeren quaternären Ammoniumsalzen sind gute Konditioniereffekte erreichbar, die jedoch im allgemeinen schwächer sind als beim gleichzeitigen Einsatz der monomeren bis oligomeren quaternären Ammoniumsalze. Dies trifft vor allem für die Verhinderung der statischen Aufladung der behandelten Haare zu. Obschon die polymeren, quaternären Ammoniumsalze in Gegenwart von vielen, in der Kosmetikindustrie üblicherweise verwendeten Tensiden ihre Affinität zum Haarkeratin behalten und somit in den meisten Shampooformulierungen einsetzbar sind, weisen sie neben ihrem relativ hohen Preis den wesentlichen Nachteil auf, bei der Haarbehandlung zu unerwünschten Akkumuliereffekten führen zu können.

Durch die Kombination von monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen mit ausgewählten, polymeren, quaternären Ammoniumsalzen auf Acrylbasis in Gegenwart von Tensiden in neuartiger Zusammensetzung ist es erfindungsgemäß nun auf unerwartete Weise gelungen, die vorstehend erwähnten Nachteile, wie sie bei der separaten Verwendung der Ammoniumsalze der beiden angegebenen Arten aufraten, weitgehend zu eliminieren.

Erfindungsgemäß werden hochmolekulare, polymere, quaternäre Ammoniumsalze auf Acrylbasis eingesetzt, die eine Molekulargewichtsverteilung von 10^4 bis 10^9 aufweisen, wobei das Molekulargewicht von mindestens 5 % des Polymers 10^7 bis 10^9 beträgt.

Aus GB-A-1 073 947 sind Tensidzusammensetzungen bekannt, die jedoch zum Reinigen von z.B. Leder, Glas, Anstrichen und Holz verwendet werden und keine oligomere, quaternäre Ammoniumsalze enthalten. Zudem enthalten die bekannten Zusammensetzungen Polymere auf Acrylbasis, die jedoch nicht quaterniert sind und Molekulargewichte von nur 3 bis $15 \cdot 10^6$ aufweisen.

Aus GB-A-1 342 176 sind Zusammensetzungen bekannt, die anionische oder nicht-ionogene Tenside, monomere, quaternäre Ammoniumsalze und polymere, quaternäre Ammoniumsalze auf Acrylbasis enthalten, die jedoch als Waschflotte zum Antistatischmachen von synthetischen Polyamidtextilien verwendet werden. Zudem enthält GB-A-1 342 176 über das Molekulargewicht der eingesetzten polymeren, quaternären Ammoniumsalze keinerlei Angaben.

Aus GB-A-2 027 045 sind Haarshampoos bekannt, die anionische Tenside und polymere, quaternäre Ammoniumsalze auf Acrylbasis, jedoch keine monomere bis oligomere Ammoniumsalze enthalten. Zudem beträgt das Molekulargewicht der eingesetzten, polymeren Ammoniumsalze nur 10^3 bis 10^6 .

Aus JP-A-78 24036 sind Haarnachspülmittel bekannt, die monomere, quaternäre Ammoniumsalze und polymere, quaternäre Ammoniumsalze auf Acrylbasis, jedoch keine weiteren Tenside, wie z.B. anionische oder nicht-ionogene Tenside enthalten. Zudem ist das Molekulargewicht der eingesetzten, polymeren Ammoniumsalze nur $1 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^5$.

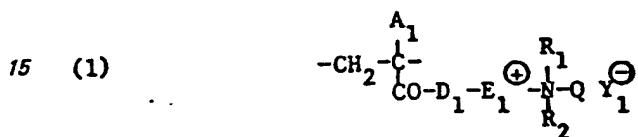
Aus JP-A-54 43211 und JP-A-79 135 234 sind Haarnachspülmittel bekannt, die ein anionisches oder ein nicht-ionogenes Tensid, ein monomeres bis oligomeres Ammoniumsalz und ein polymeres, quaternäres Ammoniumsalz enthalten, wobei das polymeres Ammoniumsalz jedoch nicht auf Acrylbasis, sondern eine kationische Cellulose ist, deren Molekulargewicht nur 10^3 bis 10^6 beträgt.

Aus EP-A-0 045 720 und EP-A-0 047 714 sind Haarshampoos bekannt, die Tenside und polymere, quaternäre Ammoniumsalze enthalten, die mit den erfundungsgemäß eingesetzten Tensiden und polymeren, quaternären Ammoniumsalzen identisch sind. Die bekannten Shampoos enthalten jedoch keine monomere bis oligomere Ammoniumsalze und ergeben daher Konditioneffekte auf dem Haar, die schlechter anfallen, als bei

Verwendung der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wässrige Zusammensetzung aus polymeren, quaternären Ammoniumsalzen, aus monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen und aus nicht-ionischen oder anionischen Tensiden, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen pH-Wert von 3 bis 9 aufweist und mindestens (A) ein in wässrigen Tensidsystemen lösliches oder mikroemulgierbares er Ammoniumsalz, das eine Molekulargewichtsverteilung von 10^4 bis 10^9 aufweist, wobei das Molekulargewicht von mindestens 5 Gewichtsprozent des polymeren Salzes 10^7 bis 10^9 beträgt und das Salz wiederkehrende Strukturelemente der Formel

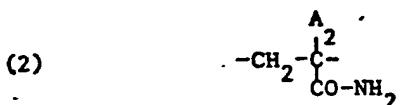
10



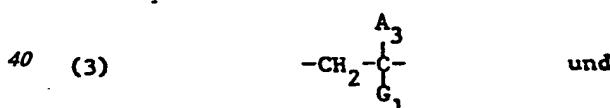
20

25 und gegebenenfalls in beliebiger Reihenfolge mindestens eines der wiederkehrenden Strukturelemente der Formeln

30



35



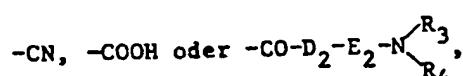
45



50

55 aufweist, worin $\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3$ und A_4 je Wasserstoff oder Methyl, G_1 und G_2 voneinander verschieden sind und je

60



D₁ und D₂ je Sauerstoff oder -NH-, E₁ und E₂ je Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert ist,
 R₁, R₂, R₃ und R₄ je Methyl oder Aethyl, Q Alkyl, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzyl und Y₁[⊖] ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Alkylphosphonatanion mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest

bedeuten,

(B) ein Ammoniumsalz, das 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome und ein Molekulargewicht von höchstens 9'000 aufweist und

(C) ein nicht-ionisches Tensid, ein Tensid mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder ein anionisches, gegebenenfalls zwitterionisches Tensid oder deren Gemische

5 enthält,

wobei bei Einsatz eines anionischen Tensides als Komponente (C) das polymere Ammoniumsalz als Komponente (A) ein Copolymerisat ist, das neben Strukturelementen der Formel (1) auch Strukturelemente der Formel (2) aufweist, und das anionische Tensid mindestens teilweise mit den Komponenten (A) und (B) unter Ionenaustausch umgesetzt ist.

10 Weitere Gegenstände der Erfindung sind das Herstellungsverfahren für die vorstehend angegebene Zusammensetzung, deren Verwendung in kosmetischen Mitteln, die kosmetischen Mittel (Haarkosmetika), welche die erfindungsgemäßen Gemische enthalten und deren Applikationsverfahren, insbesondere Verfahren zum Behandeln von Haar sowie nach den Applikationsverfahren behandeltes Haar, z.B. in Form von Perücken.

15 Der pH-Wert von 3 bis 9 der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird, sofern notwendig, durch Zusatz einer Säure oder Base eingestellt, wobei die Auswahl der Säure bzw. Base nicht kritisch ist.

20 Die in den erfindungsgemäßen Gemischen als Komponente (A) eingesetzten, polymeren Ammoniumsalze zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Wasser-in-Oel Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation eines quaternären Ammoniumsalzes der Acrylsäurerreihe und gegebenenfalls mindestens eines weiteren Comonomers auf Acrylbasis erhältlich sind.

25 Durch Wasser-in-Oel Emulsionspolymerisation, auch inverse Emulsionspolymerisation genannt, oder durch Lösungspolymerisation, erreicht man den hohen Molekulargewichtsbereich der erfindungsgemäss eingesetzten Polymerisate von 10^7 bis 10^9 , deren Anteil vorzugsweise 5 bis 60, vor allem 10 bis 60 und

30 insbesondere 20 bis 50 Gewichtsprozent der Copolymerisate innerhalb der breiten Molekulargewichtsverteilung von 10^4 bis 10^9 ausmacht. Eine Anreicherung an Anteile eines Molekulargewichtes von 10^7 bis 10^9 innerhalb der breiten Molekulargewichtsverteilung von 10^4 bis 10^9 kann nötigenfalls auch durch Behandlung des Polymers in einem vorzugsweise mit Oel und Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. Methanol, Isopropanol oder Aceton, erzielt werden. Eine solche Behandlung wird vor allem nach durchgeführter Lösungspolymerisation durchgeführt. Besonders bevorzugte Polymere weisen 15-45 oder sogar 30-45 Gewichtsprozent Anteile im Molgewichtsbereich 10^7 bis 10^9 und weniger als 15 Gewichtsprozent Anteile im Molgewichtsbereich kleiner als 10^5 auf.

35 Der Anteil an Strukturelementen der Formel (1) in den Polymerisaten, auch Quatgehalt genannt, bildet neben der Molekulargewichtsverteilung ein weiteres, wesentliches Kennzeichen der eingesetzten Ammoniumsalze, welche durchschnittlich etwa 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 6 bis 40, bzw. 10 bis 30 Mol%

40 Strukturelemente der Formel (1), 0 bis durchschnittlich etwa 95, vorzugsweise 10 bis 95 oder 10 bis 75 und insbesondere 50 bis 90 Mol% Strukturelemente der Formel (2) und 0 bis durchschnittlich etwa 10, vorzugsweise insgesamt 1 bis 8 Mol% Strukturelemente der Formel (3) und gegebenenfalls (4), d.h. (3) und/oder (4) und insbesondere je 1 bis 4 Mol% Strukturelemente der Formeln (3) und (4) enthalten. Ammoniumsalze mit einem Quatgehalt, d.h. einem Gehalt an Strukturelementen der Formel (1), von 100%, stellen Homopolymerisate dar. Der Quatgehalt von 100% ist aber als Idealwert anzusehen, da durch Hydrolyse der Strukturelemente der Formel (1) die Homopolymerisate stets Spuren (z.B. 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent) an Strukturelementen der Formel (4), worin G_2 -COOH bedeutet, enthalten. Copolymerisate, die mindestens eines der Strukturelemente (2), (3) und/oder (4) aufweisen, sind den Homopolymerisaten gegenüber als Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Gemischen bevorzugt, da sie auch in Gegenwart von anionischen Tensiden für sich allein als Komponente (C) zu vollständig klar gelösten Zusammensetzungen aus (A), (B) und (C) führen. Insbesondere enthält bei Einsatz eines anionischen Tensides als Komponente (C) das polymere Ammoniumsalz als Komponente (A) höchstens 80 Mol%, z.B. 5 bis 80 Mol%, Strukturelemente der Formel (1) und mindestens 10 Mol%, z.B. 10 bis 75 Mol%, Strukturelemente der Formel (2).

45 50 Als bevorzugte Bedeutungen für die Symbole der Formel (1) gelten für A_1 Methyl, für D_1 Sauerstoff, für E_1 unsubstituiertes n-Propylen oder insbesondere unsubstituiertes Aethylen, für R_1 und R_2 Methyl und für Q unsubstituiertes Propyl, vorzugsweise Aethyl oder insbesondere Methyl. A_2 in Formel (2) steht vorzugsweise für Wasserstoff. Falls Strukturelemente der Formel (3) für sich allein, d.h. in Abwesenheit von Strukturelementen der Formel (4) vorhanden sind, gelten als bevorzugte Bedeutungen für die Symbole in Formel (3):



55 60

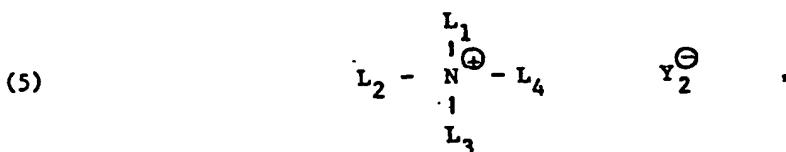
65

0 080 976

für G₁, wobei D₂, E₂, R₃ und R₄ die gleichen bevorzugten Bedeutungen haben wie für D₁, E₁, R₁ und R₂ vorstehend angegeben. Falls Strukturelemente der Formel (4) zusätzlich zu den Strukturelementen der Formel (3) vorhanden sind, bedeuten in Formel (4) A₄ vorzugsweise Wasserstoff und G₂ vorzugsweise -CN oder A₄ insbesondere Methyl und G₂ insbesondere -COOH.

- 5** Als bevorzugte Komponenten (B) enthalten die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen Ammoniumsalze der Formel

10



- 20** worin L₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert ist, L₂, L₃ und L₄ je gegebenenfalls verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 22 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Sauerstoffatome oder Säureamidreste unterbrochen ist und gegebenenfalls endständig durch Hydroxyl, Carbamoyl, Dialkylamino, unsubstituiertes Phenyl oder Phenoxy, halogensubstituiertes oder halogenmethylsubstituiertes Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, wobei durch -O- oder -CONH- unterbrochene L₂-, L₃- und L₄-Reste insgesamt je höchstens 120 Kohlenstoffatome aufweisen, oder bei Ammoniumsalzen mit zwei quaternären Stickstoffatomen, einer der L₂-, L₃- oder L₄-Reste der angegebenen Art endständig mit einem Di- oder Trialkylammonium-Kation substituiert ist, wobei die Alkylreste in Alkylamino- bzw. Alkylammonium-Substituenten 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert sind, oder L₃ und L₄ zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom einen 4,5-Dihydroimidazolring oder einen 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidinring bilden, wobei diese Ringe in 2-Stellung mit Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und am quaternären Stickstoffatom mit L₁ und L₂ mit je den angegebenen Bedeutungen substituiert sind, oder bei Ammoniumsalzen mit 3 quaternären Stickstoffatomen L₁ und L₂ die für L₁ angegebenen Bedeutungen haben, L₃ Carbalkoxyalkyl oder Carbalkenyloxyalkyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Carbalkoxy- oder Carbalkenyloxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatome im Alkylteil, und L₄ einen geradkettigen Alkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, der durch 2 quaternäre Stickstoffatome unterbrochen ist, wobei die Stickstoffatome durch Aethylen oder Propylen verbunden sind und jeweils mit L₁- und L₃-Reste der zuletzt angegebenen Bedeutungen substituiert sind und

Y₂[⊖] in Halogenid-, Alkylsulfat- oder Alkylphosphonatanion mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder das Anion einer Alkylcarbonsäure oder einer Oxycarbonsäure mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen oder einer Phosphorsäure bedeuten.

- 40** Bevorzugte Bedeutungen für L₁ in Formel (5) sind Wasserstoff, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Allyl, 1- und 2-Butenyl oder Isopropenyl, Hydroxylalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Hydroxypropyl oder Hydroxyäthyl oder vor allem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Butyl, Isopropyl, Propyl und insbesondere Aethyl und Methyl. Infolge des pH-Wertes von 3 bis 8 der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen liegen die Verbindungen der Formel (5), insbesondere solche worin L₁ für Wasserstoff steht, stets als quaternäre Ammoniumsalze vor.

Sind L₂, L₃ und L₄ in Formel (5) Alkyl- oder Alkenylreste, so weisen sie in der Regel 1 bis 22 Kohlenstoffatome auf. Als bevorzugte Alkyl- oder Alkenylreste dieser Art kommen neben der für L₁ angegebenen Bedeutungen z.B. Diallyl, Isoamyl, Cetyl oder vor allem Alkyloder Alkenylreste, die sich von den entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, in Frage.

Als Beispiele der entsprechenden Fettsäuren seien Capryl-, Caprin-, Arachin- und Behensäure, insbesondere Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinäure oder Myristolein-, Palmitolein-, Elaeostearin-, Clupanodonsäure, insbesondere Oel-, Elaidin-, Eruka-, Linol und Linolensäure genannt. Alkyl- und Alkenylreste für L₂, L₃ und L₄, die sich von technischen Gemischen der genannten gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren ableiten, sind besonders bevorzugt.

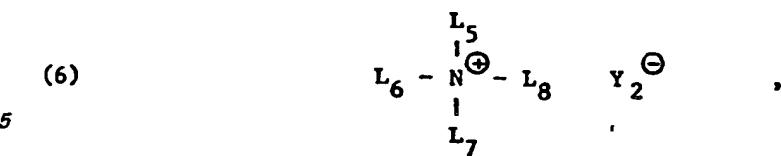
Die durch Säureamidreste unterbrochenen Alkyl- oder Alkenylketten weisen in der Regel nur ein -CONH- oder -NHCO-Brückenglied auf, wobei 2 Alkyl- oder Alkenylketten und ein Säureamidbrückenglied insgesamt vorzugsweise höchstens 40 Kohlenstoffatome aufweisen.

Bedeuten L₂, L₃ und L₄ in Formel (5) durch Sauerstoffatome unterbrochene Alkylreste, so handelt es sich hierbei z.B. um Polyalkylen-, vorzugsweise Polypropylen- und insbesondere Polyäthylenketten, die etwa 1 bis 40 Polyalkyleneinheiten aufweisen.

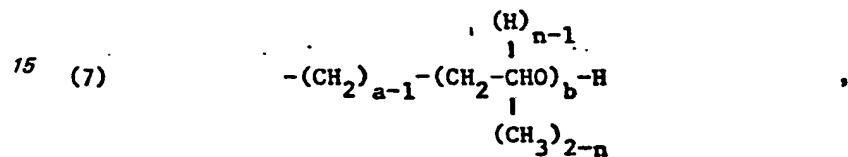
Dialkylamino als endständiger Substituent der Alkyl- oder alkylenketten L₂, L₃ und L₄ weist die Di- oder Trialkylammonium-Substituenten je 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylteil, wobei Methyl und Aethyl im Vordergrund des Interesses stehen, auf.

65 Bevorzugte Ammoniumsalze mit 1 oder 2 quaternären Stickstoffatomen entsprechen demgemäß der Formel

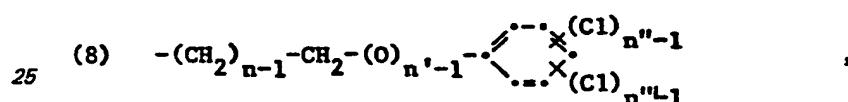
0080976



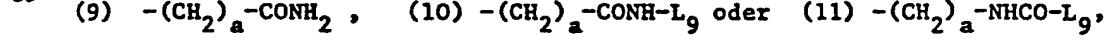
10 worin L₅ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, L₆, L₇ und L₈ je Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Reste der Formeln



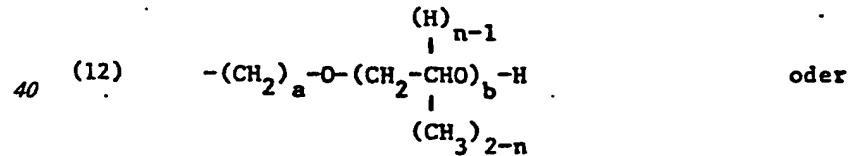
20



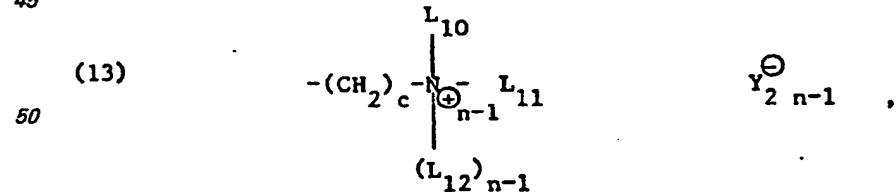
30



worin L_9 Hydroxyäthyl oder Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder L_9 einen Rest der Formel



45



55

worin L_{10} und L_{11} je Methyl, Aethyl oder Hydroxyäthyl und L_{12} Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Hydroxyäthyl, a 1 bis 22, b 1 bis 40 und c 1 bis 6 oder L_7 und L_8 zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom einen Ring der Formel

60



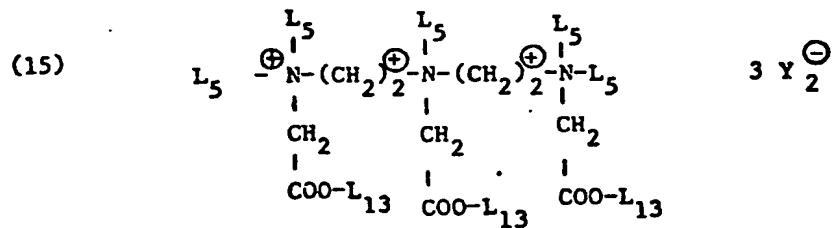
0080976

worin L_{13} Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und n, n', n'' und n''' je 1 oder 2 bedeuten und Y_2^- die angegebenen Bedeutungen hat.

Falls n in Formel (13) für 2 steht, weisen die Ammoniumsalze 2 quaternäre Stickstoffatome auf. In diesem Falle bedeutet nur einer der Reste L_6 , L_7 und L_8 in Formel (6) ein durch Säureamidreste unterbrochenes Alkyl einer der Formeln (10) oder (11).

Die Ammoniumsalze, welche 3 quaternäre Stickstoffatome aufweisen, entsprechen der Formel (5), worin L_4 durch Stickstoffatome unterbrochenes Alkyl und L_3 z.B. Carbalkoxyalkyl bedeuten. Bevorzugte Ammoniumsalze dieser Art entsprechen der Formel

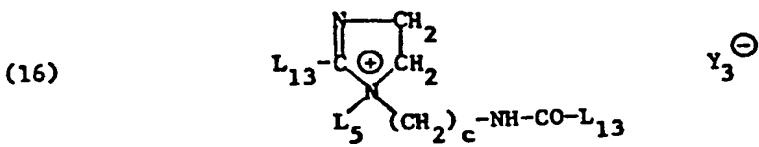
10



worin L_5 , L_{13} und Y_2^- die angegebenen Bedeutungen haben.

25 Die Ammoniumsalze mit nur einem quaternären Stickstoffatom sind gegenüber solchen mit 3 oder 2 quaternären Stickstoffatomen bevorzugt. Bevorzugte Ammoniumsalze mit einem quaternären Stickstoffatom entsprechen der Formel

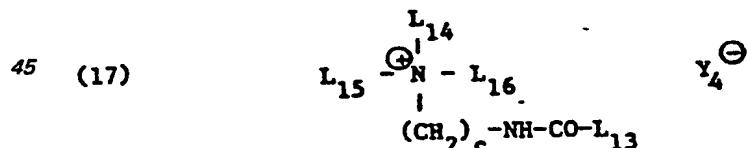
30



worin L_5 , L_{13} und c die angegebenen Bedeutungen haben und Y_3^- ein Chlorid-, Methylsulfat- oder Acetat anion bedeutet.

40 Andere bevorzugte Ammoniumsalze mit einem quaternären Stickstoffatom entsprechen der Formel

50



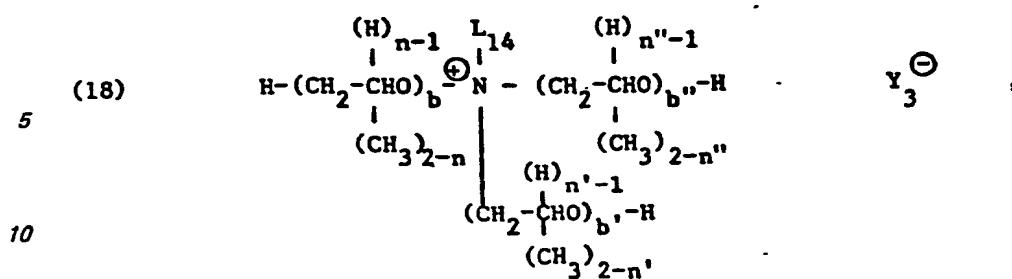
worin L_{14} und L_{15} je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, L_{16} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder $-CH_2 - CO - NH_2$ und Y_4^- ein Chlorid-, Methylsulfat- oder Acetat anion oder sofern L_{16} Wasserstoff ist, ein Citrat-, Lactat- oder Phosphatanion bedeuten und L_{13} und c die angegebenen Bedeutungen haben, oder der Formel

55

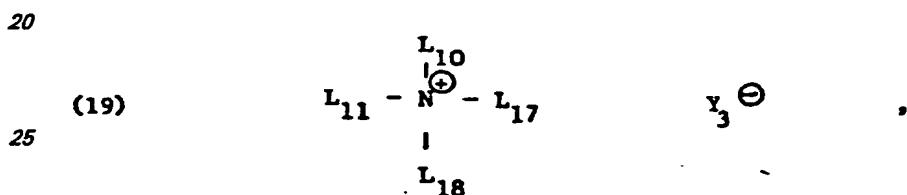
60

65

0080976



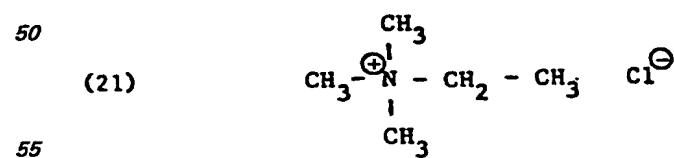
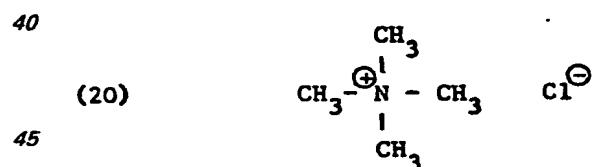
15 worin b, b' und b'' je 1 bis 40, n, n' und n'' je 1 oder 2 bedeuten und L₁₄ und Y₃ die angegebenen Bedeutung haben.
Ein einziges, quaternares Stickstoffatom aufweisende Ammoniumsalze, die im Vordergrund des Interesses stehen, entsprechen indessem der Formel



30 worin L₁₇ Alkyl mit 10 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und L₁₈ Alkyl mit 1 bis 22, vorzugsweise 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Phenoxymethylen oder Phenoxyäthylen bedeuten und L₁₀, L₁₁ und Y₂[⊖] die angegebenen Bedeutungen haben.

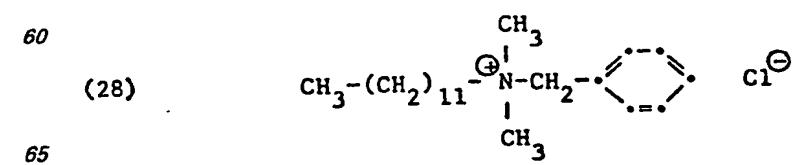
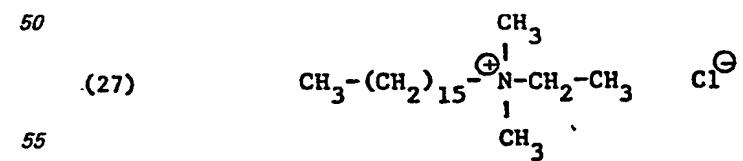
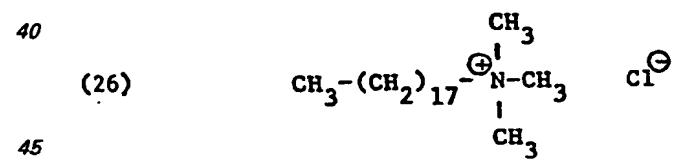
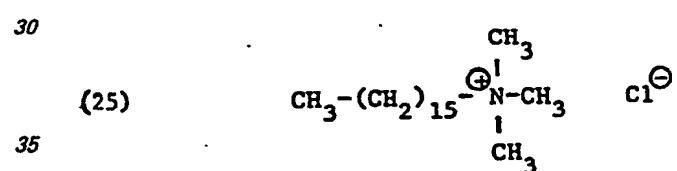
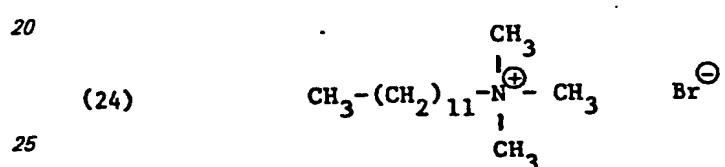
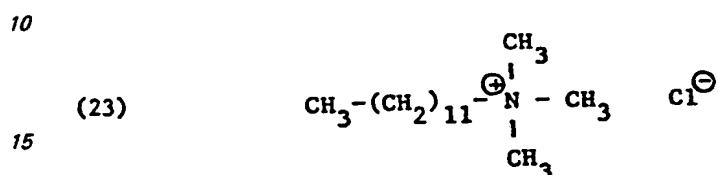
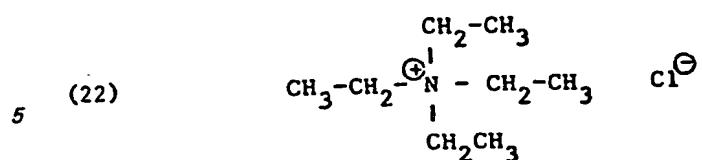
Im Vordergrund des Interesses stehen ebenfalls ein einziges quaternäres Stickstoffatom aufweisende Ammoniumsalze der Formel (17), worin L_{14} und L_{15} je Aethyl oder vorzugsweise Methyl und L_{16} -CH₂-CO-NH₂

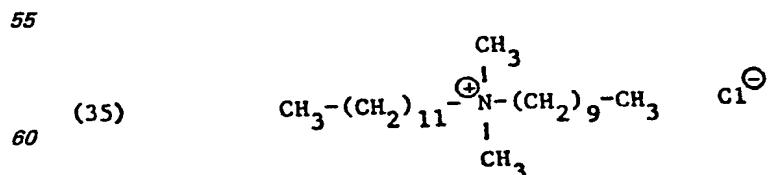
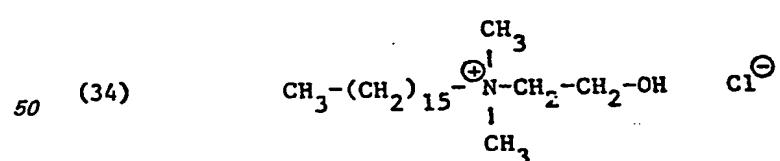
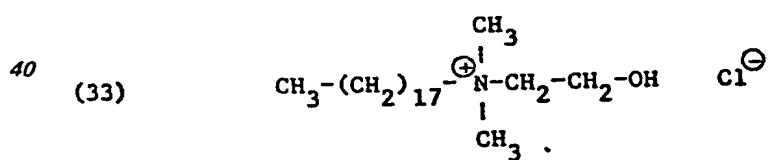
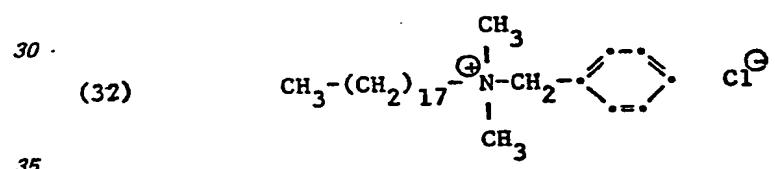
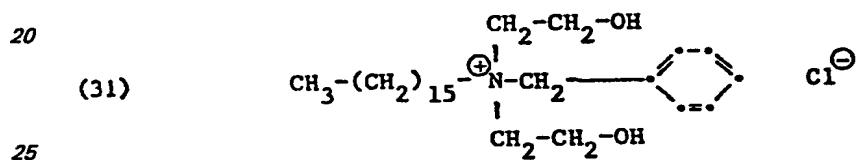
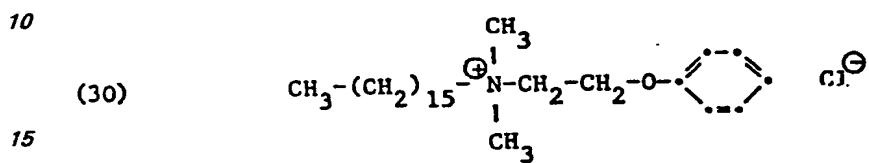
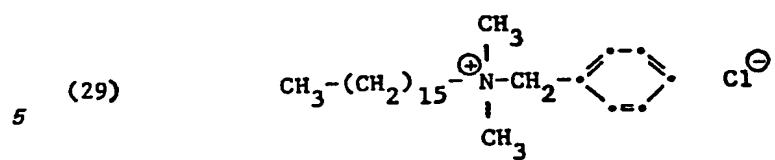
als spezifische Beispiele der Komponente (B) der erfindungsgemäßen Zubereitung seien die folgenden Ammoniumsalze genannt:

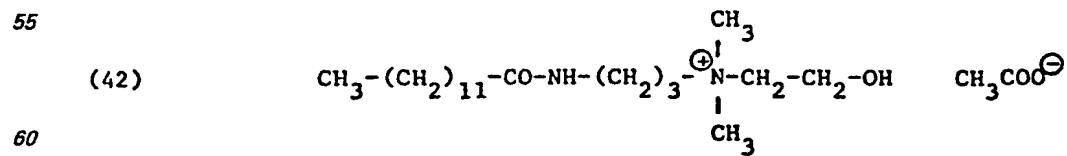
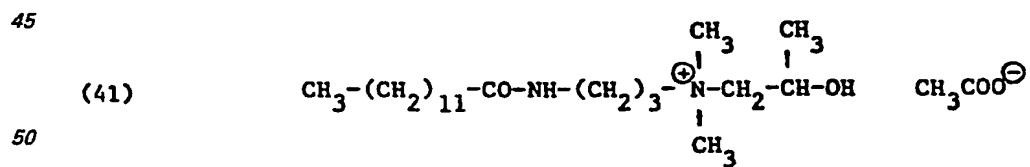
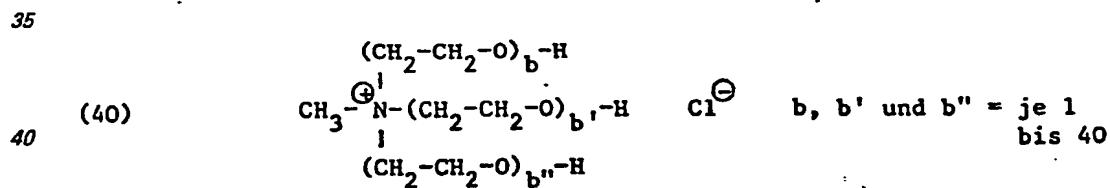
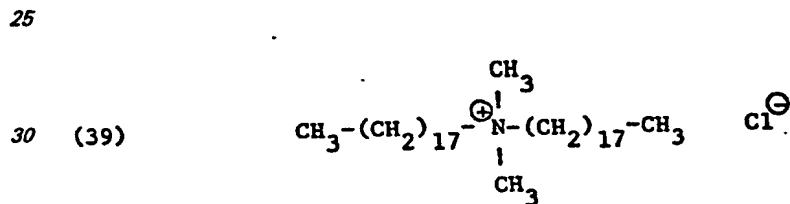
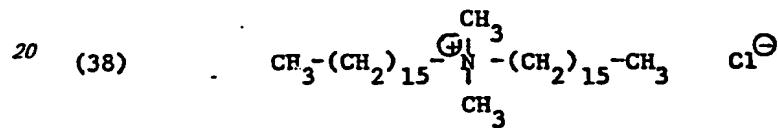
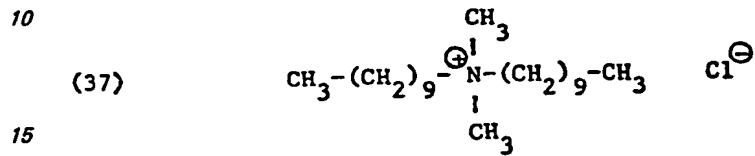
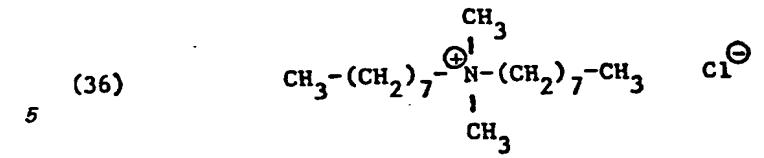


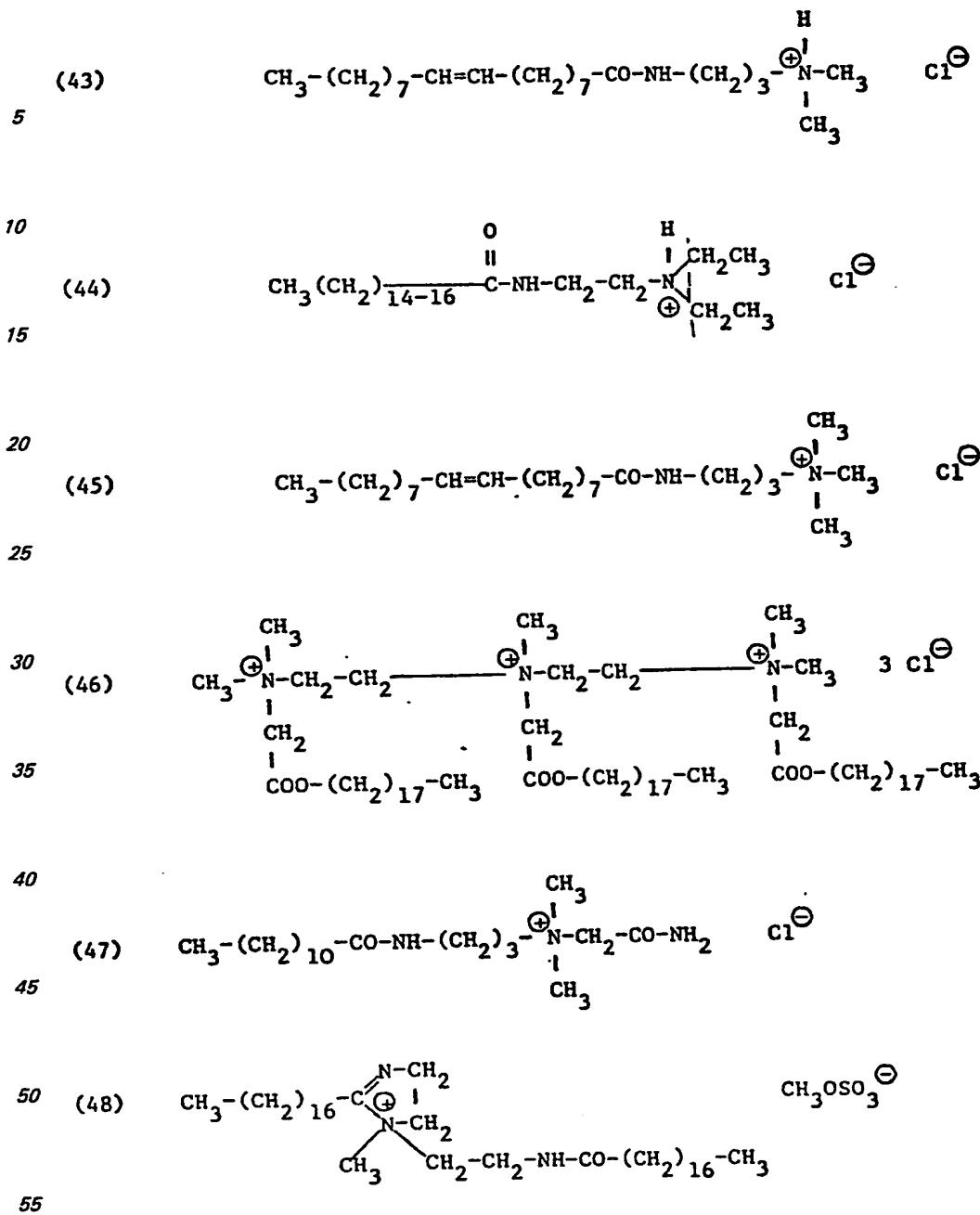
60

65









Hierbei stehen die Ammoniumsalze der Formeln (23) bis (32) vorzugsweise (23), (24), (25) und (28), und vor allem der Formeln bis (39), (47) und (48), insbesondere (37), (38), (39) und (48), im Vordergrund des Interesses.

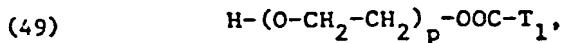
60 Alles nicht-ionierte Tenside für die Komponente (C) in den erfundungsgemäßen Zusammensetzungen kommen alkoxylierte, vorzugsweise propoxylierte und insbesondere äthoxylierte Fettamine, vor allem aber äthoxylierte Fetalkohole, Fettsäuren, Fettsäureamide, Alkylphenole oder Kohlenhydrate, worin die endständigen Hydroxylgruppen gegebenenfalls veräthert sind, und insbesondere als Alkyläther mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Aetherteil vorliegen, Addukte (Blockcopolymere) aus Aethyl- und Propylenoxyd, Phosphorsäurepolyglykolester oder Aminoxyde, die vorzugsweise einen Fettrest aufweisen, in Betracht.

0 080 976

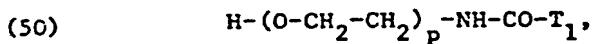
Geeignet sind ferner auch Fettsäureester von 3- bis 6-wertigen Alkoholen (Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Sorbitan) oder von Monound Disacchariden (Saccharose).

Die als nicht-ionische Tenside verwendeten, äthoxylierten Fettsäuren, Fettsäureamide, Fettalkohole, Alkylphenole oder Kohlenhydrate entsprechen vorzugsweise einer der Formeln

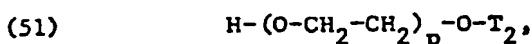
5



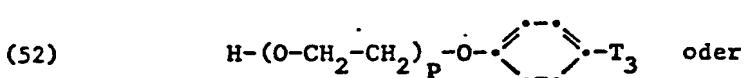
10



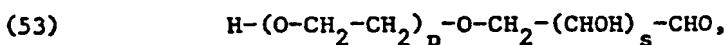
15



20



25



30

worin T_1 Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 21, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen, T_2 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, T_3 Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, p eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, und s 3 oder vorzugsweise 4 bedeuten.

35

In Formel (49) leiten sich die Reste T_1COO- von den entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um die bei der Definition von L_2 , L_3 und L_4 der Formel (5) vorstehend genanntem Fettsäurem bzw. Fettsäuregemische.

Die Fettsäureamid- und Fettalkoholreste $T_1-CO-NH-$ und T_2-O- in den Formeln (50) und (51) leiten sich vorzugsweise ebenfalls von den entsprechenden erwähnten Fettsäuren ab.

40

Bevorzugte Alkyreste für T_3 in Formel (52) sind z.B. Alkyreste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen wie n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, ferner Alkyreste mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Lauryl und Myristyl, Alkenylreste wie Oleyl und Reste, die sich von dimerisierten Olefinen mit je 6 oder 7 Kohlenstoffatomen ableiten.

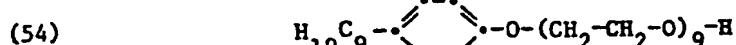
Als äthoxylierte Kohlenhydrate kommen je nach dem Wert von s in Formel (53) vor allem äthoxylierte Pentosen und insbesondere Hexosen, z.B. äthoxylierte Glukose, in Betracht.

Gegebenenfalls können die äthoxylierten Tenside der Formel (49) bis (53) auch in verätherter Form (Alkyläther mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Aetherteil) vorliegen.

Unter den äthoxylierten, nicht-ionischen Tensiden der Formeln (49) bis (53) sind die äthoxylierten Fettsäuren und Fettalkohole der Formeln (49) und (51) und insbesondere die äthoxylierten Alkylphenole der Formel (52) bevorzugt. Als spezifische Beispiele solcher äthoxylierter Alkylphenole sei u.a. das Tensid der Formel

50

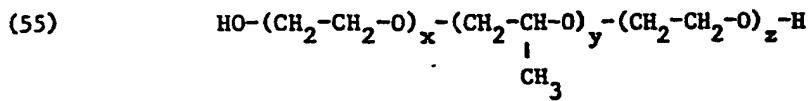
55



60

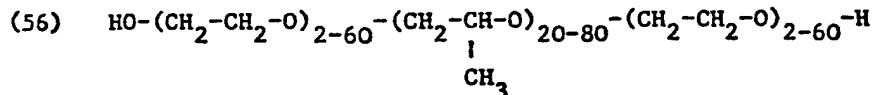
genannt.
Als nicht-ionisches Tensid für die Komponente (C) des erfindungsgemässen Gemisches sind ebenfalls handelsübliche Produkte aus Aethylenoxyd und Propylenoxyd bevorzugt, die durch Addition von Aethylenoxyd an Additionsprodukte aus Propylenoxyd und Propylenglykol erhältlich sind und Molekulargewichte von etwa 1000 bis etwa 15000 aufweisen. Solche Addukte stellen Blockcopolymerisate dar, die der wahrscheinlichen Formel

0080976



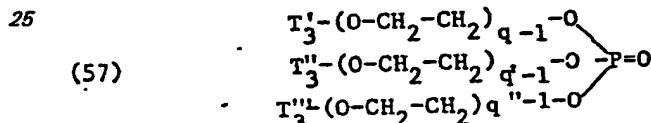
5

entsprechen, worin x, y und z gleiche oder voneinander verschiedene, ganze Zahlen bedeuten. Die Werte für x, y und z hängen vom Molekulargewicht des Copolymerisates ab und stellen nur Durchschnittswerte dar. Besonders bevorzugt sind Copolymerisate mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 2000 bis 8000, worin die Durchschnittswerte von x und z je zwischen 2 und 60 und von y zwischen 20 und 80 schwanken und somit der wahrscheinlichen Formel



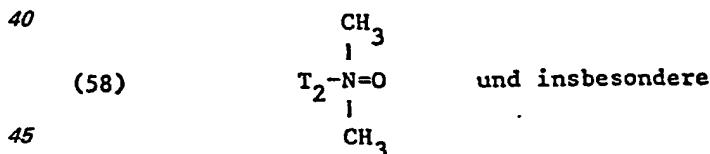
15

entsprechen.
20 Als nicht-ionisches Tensid für die Komponente (C) kommen auch Phosphorsäureester, Phosphorsäurepolyglykolester und Aminoxyde, vor allem solche mit Fettresten, in Frage, wobei die Phosphorsäureester und die Phosphorsäurepolyglykolester vorzugsweise der Formel

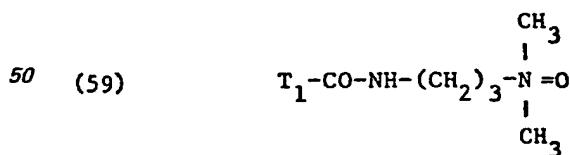


30

entsprechen, worin T'_3 , T''_3 und T'''_3 voneinander verschieden oder vorzugsweise gleich sind und jeweils Alkyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeuten, und q, q' und q'' voneinander verschieden oder vorzugsweise gleich sind und eine ganze Zahl von je 1 bis 13, insbesondere 7 bis 13, bedeuten, und Aminoxyde vorzugsweise einer der Formeln



45



55

entsprechen, worin T_1 und T_2 die angegebenen Bedeutungen haben.

Geeignet sind ferner auch Fettsäureester von 3- bis 6-wertigen Alkoholen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder von Mono- oder Disacchariden (Saccharose). Die Fettsäurereste leiten sich z.B. von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen (Laurin-, Palmitin-, Stearin-, Oelsäure) ab. Genannt seien insbesondere die Sorbitan-Fettsäureester.

Die nicht-ionischen Tenside der Formeln (49) bis (56), vor allem (49), (51), (52) und (55) und insbesondere (54) und (56), sind dem nicht-ionischen Tensiden der Formeln (57) bis (59) gegenüber bevorzugt.

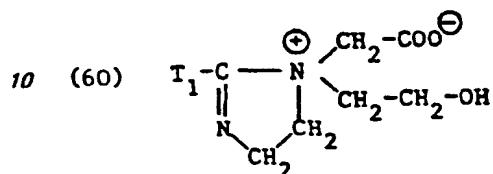
Als Komponente (C) kommen auch Tenside mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung in Betracht, welchen im allgemeinen gegenüber dem nicht-ionischen Tensiden der angegebenen Art der Vorzug

0080976

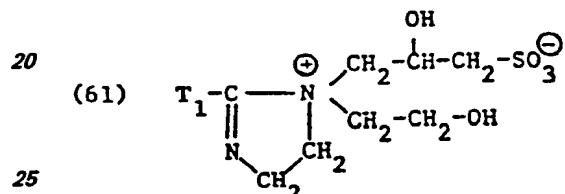
gegeben wird. Bei diesen Tensiden handelt es sich vor allem um Betaine oder Sulfo betaine, die sich von Imidazolinderivaten oder offenkettigen, aliphatischen Aminen ableiten.

Die als Komponente (C) erfindungsgemäss eingesetzten, sich von Imidazolinderivaten ableitenden Betaine oder Sulfo betaine entsprechen vorzugsweise einer der Formeln

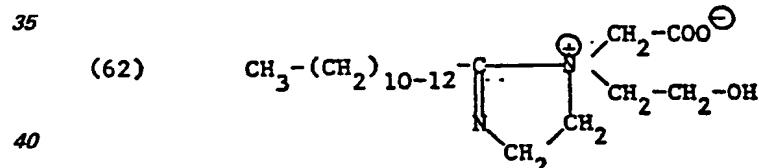
5



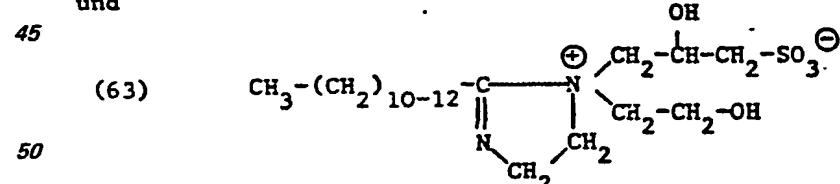
15 oder



30 worin T_1 die angegebenen Bedeutungen hat.
Als Beispiele spezifischer Vertreter solcher Imidazoliumbetaine oder -sulfo betaine seien u.a. die Tenside, bzw. technischen Tensidgemische der Formeln



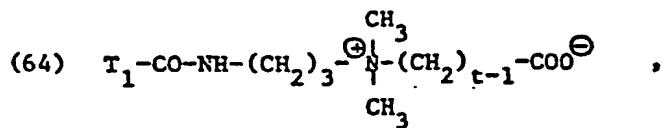
40 und



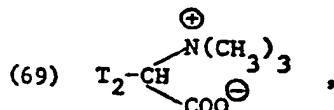
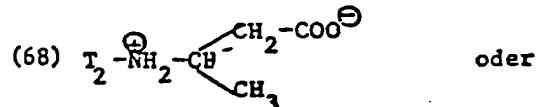
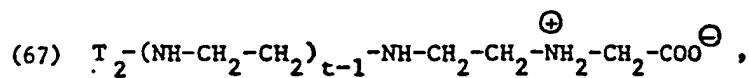
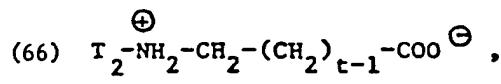
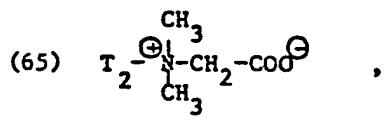
55 genannt.

Die erfindungsgemäss eingesetzten, sich von einem offenkettigen, aliphatischen Amin ableitenden Betainderivate entsprechen vorzugsweise einer der Formeln

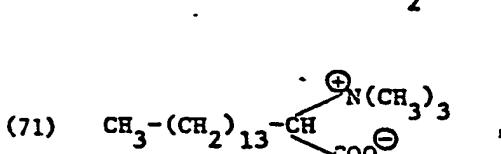
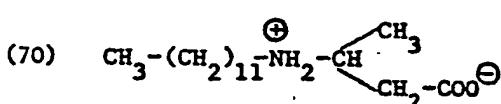
60



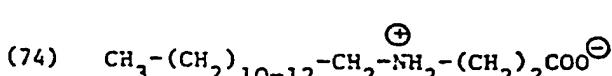
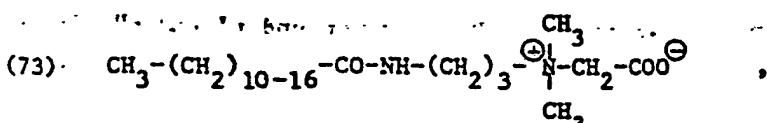
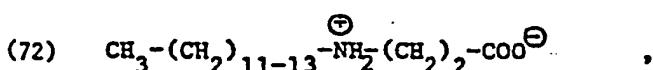
65



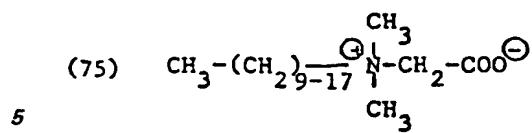
30 worin T_1 und T_2 die angegebenen Bedeutungen haben, und t 1 oder 2 bedeutet.
Als Beispiele spezifischer Vertreter solcher Betainderivate seien u.a. die Tenside bzw. technischen
Tensidgemische der Formeln



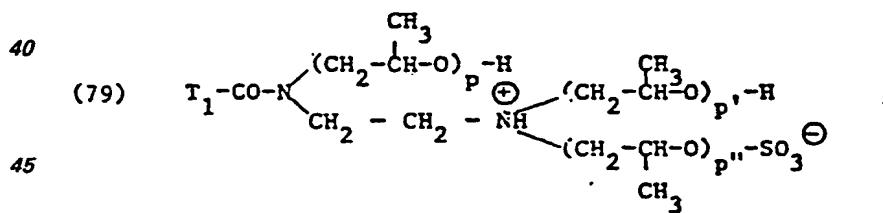
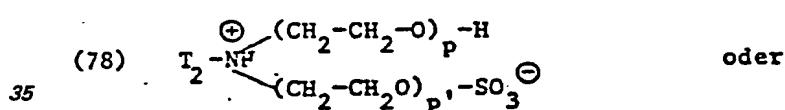
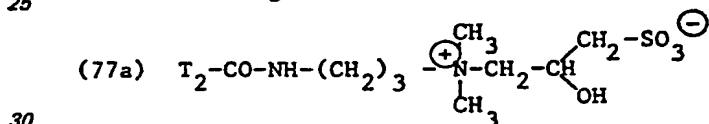
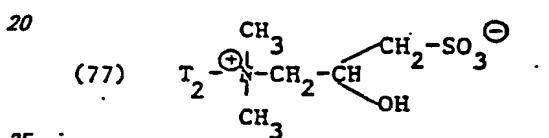
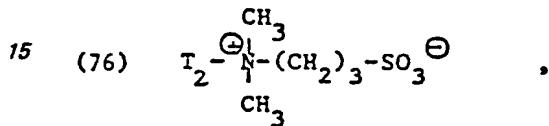
insbesondere



65 und

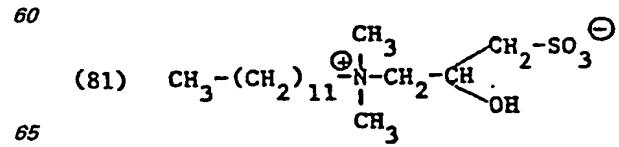
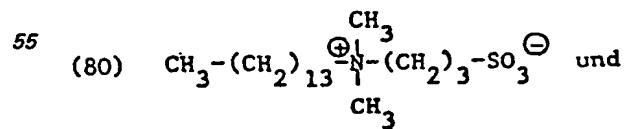


10 genannt.
Die erfindungsgemäss eingesetzten Sulfbetainderivate, die sich von einem aliphatischen, offenkettigen
Amin ableiten, entsprechen vorzugsweise einer der Formeln

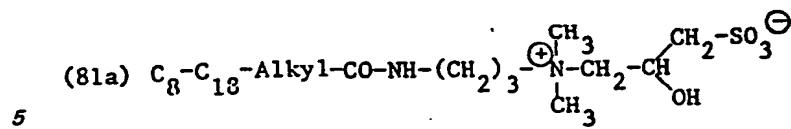


50 worin T_1 und T_2 die angegebenen Bedeutungen und p' und p'' die für p angegebenen Bedeutungen haben,
wobei p , p' und p'' gleich oder voneinander verschieden sind.

Als Beispiele spezifischer Vertreter solcher Sulfbetainderivate seien u.a. die Tenside der Formeln



0 080 976



C_8-C_{18} = technisches Gemisch aus Kokosfett aus
 10 ca. 15% C_8 - und C_{10} -Alkyl
 ca. 40% C_{12} -Alkyl
 ca. 30% C_{14} -Alkyl und
 ca. 15% C_{16} - und C_{18} -Alkyl.
 genannt.

15 Als Komponente (C) des erfindungsgemäßen Gemisches stehen nichtionische Tenside der Formeln (56), vor allem (54) und insbesondere Tenside mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung der Formeln (62), (63) und (72) bis (75) im Vordergrund des Interesses.
 Anionische, gegebenenfalls zwitterionische Tenside, die als Ausführungsform der Komponente (C) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sind, entsprechen der Formel

20



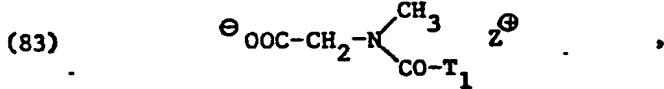
25 worin Z^\oplus ein Alkalimetall-, insbesondere Natrium- oder ein Ammoniumkation bedeutet, wobei das Ammoniumkation (NH_4^+) unsubstuiert oder vorzugsweise durch 1, 2 oder vor allen 3 Alkyl- oder Alkanolreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist und X^\ominus für den Rest eines anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensids steht.

30 Anionische Tenside der Formel (82) sind den Betainen oder Sulfobetainen und vor allem den nicht-ionischen Tensiden der vorstehend angegebenen Art gegenüber bevorzugt.

Falls X^\ominus in Formel (82) für den Rest eines anionischen, jedoch nicht zwitterionischen Tensids steht, handelt es sich vorzugsweise um Reste oberflächenaktiver Sarkosinate, Sulfate, z.B. Alkylsulfate, Alkyläthersulfate, Alkylamidsulfate, Alkylamidäthersulfate, Alkylarylpolyäthersulfate oder Monoglyceridsulfate, Sulfonate, z.B. Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α -Oelfinsulfonate oder Sulfobornsteinsäurederivate, z.B. Alkylsulfosuccinate, Alkyläthersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate, Alkylamidpolyäthersulfosuccinate oder Alkylsulfosuccinamide, ferner auch um Reste von fluorierten Tensiden oder Phosphattensiden, wie z.B. Alkyl- oder Alkylätherphosphaten.

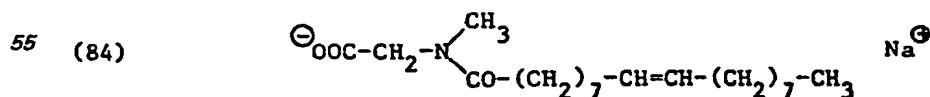
In Frage kommen z.B. für Sarkosinat-Tenside solche der Formel

40

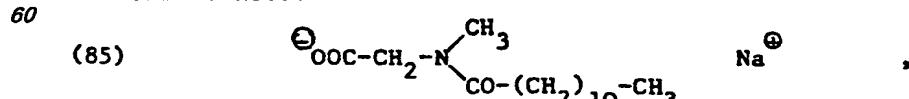


45

worin T_1 und Z^\oplus die angegebenen Bedeutungen haben.
 In Formel (83) leiten sich die Reste $T_1\text{CO}-$ von dem entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um die bei der Definition von L_2 , L_3 und L_4 der Formel (5) vorstehend erwähnten Fettsäuren bzw. Fettsäure-Gemische. Als spezifische Vertreter von Sarkosinat-Tensiden seien vor allem solche der Formeln

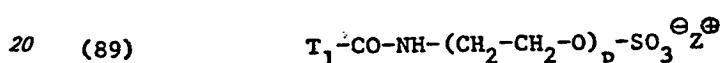
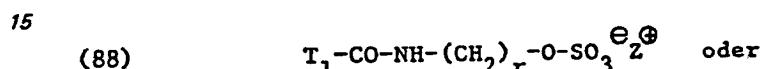
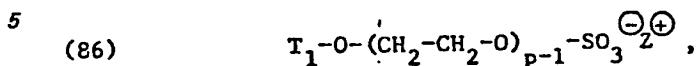


und insbesondere



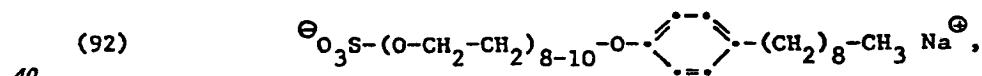
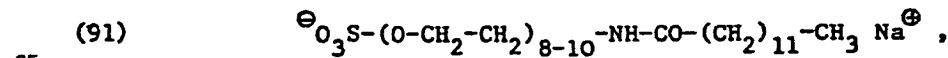
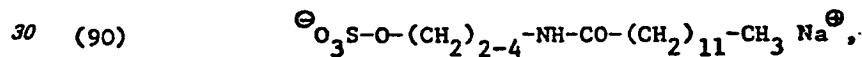
65 genannt.

Falls X^\ominus einen Sulfatrest (von Alkylsulfaten, sowie von Aether-, Ester-, Amid- oder Aminosulfaten) bedeutet, kommen z.B. insbesondere Tenside der Formeln

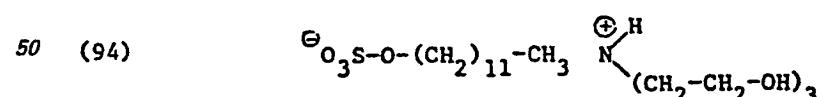
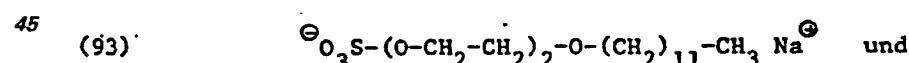


in Betracht, worin T_1 , T_3 und Z^\oplus die angegebenen Bedeutungen haben und p eine ganze Zahl von 1 bis 50, q eine ganze Zahl von 6 bis 12 und r eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

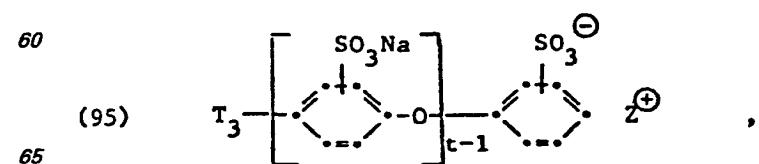
25 Als spezifische Vertreter von Sulfat-Tensiden seien vor allen solche der Formeln

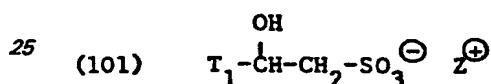
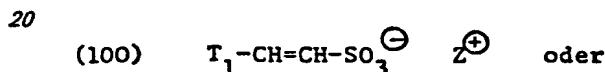
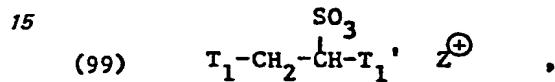
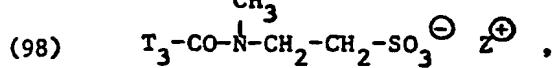
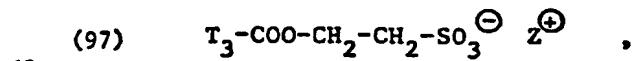
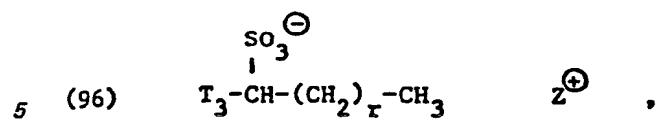


insbesondere



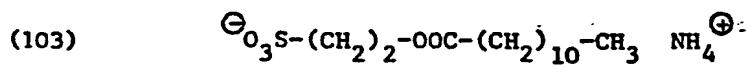
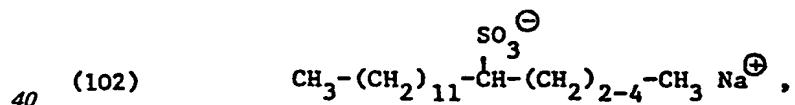
55 genannt.
Ist X^\ominus ein Sulfonatrest, so kommen Tenside der Formeln



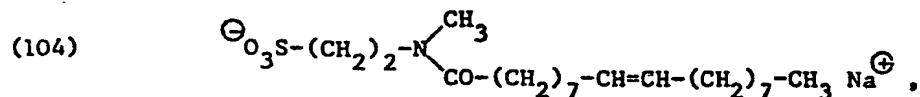


30 in Betracht, worin T_1 , T_3 , Z^+ und r die angegebenen Bedeutungen haben, T_1' die für T_1 angegebenen Bedeutungen hat, wobei T_1 und T_1' gleich oder voneinander verschieden sind und t 1 oder 2 bedeutet.
Als spezifische Vertreter solcher Sulfonat-Tenside seien vor allem die Reste der Formeln

35

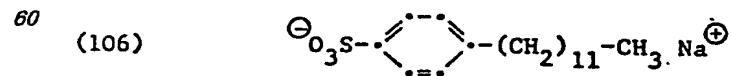
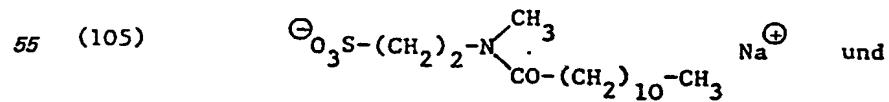


45



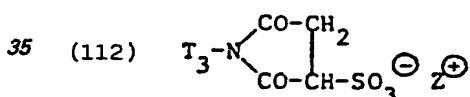
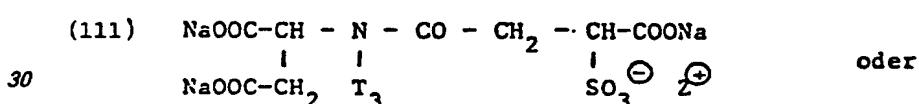
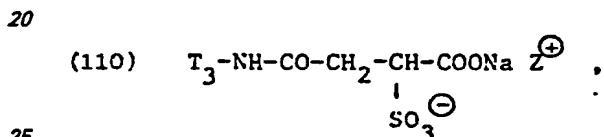
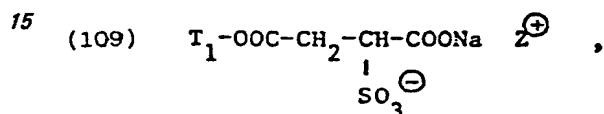
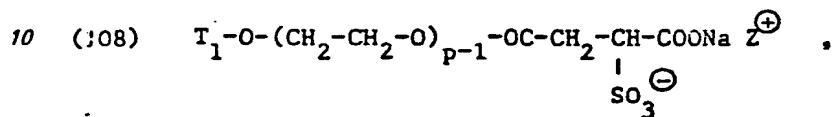
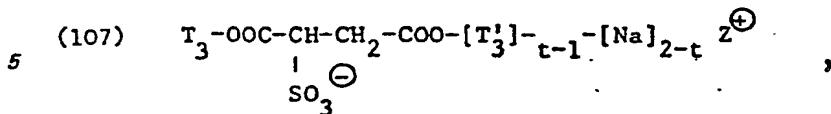
50

insbesondere



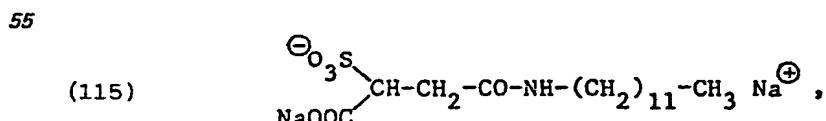
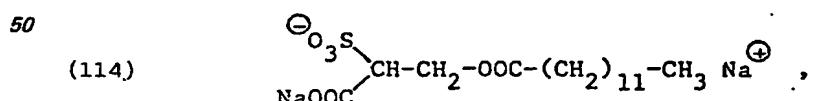
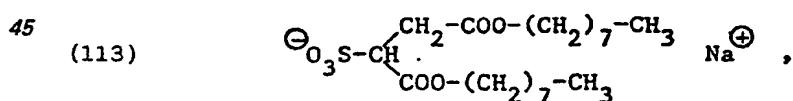
65 erwähnt.

Bedeutet $X\Theta$ den Rest eines Sulfobbernsteinsäurederivats, so entspricht das Tensid z.B. einer der Formeln

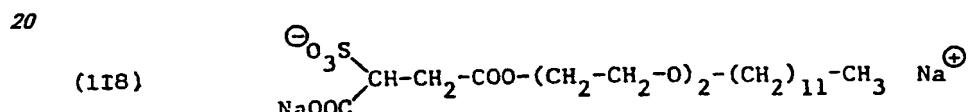
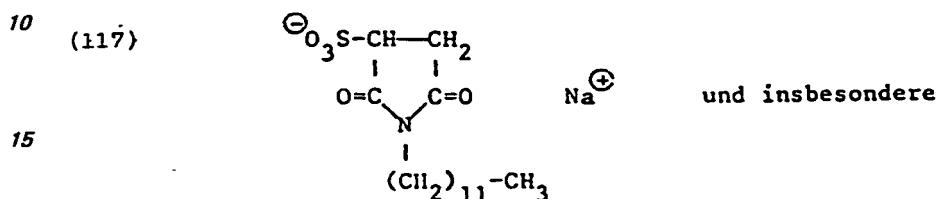
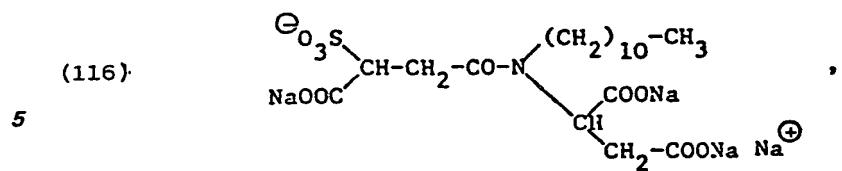


40 worin T_1 , T_3 , Z^\ominus , p und t die angegebenen Bedeutungen haben und T_3' die für T_3 angegebenen Bedeutungen hat, wobei T_3 und T_3' gleich oder voneinander verschieden sind.

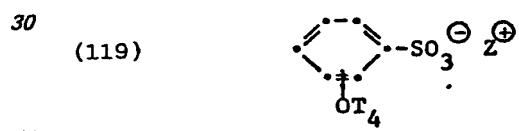
Als spezifische Vertreter solcher Tenside seien die Sulfobornsteinsäurederivate der Formeln



0080976

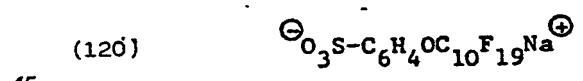


25 erwähnt.
Als mögliches fluoriertes Tensid kommen z.B. Tenside der Formel

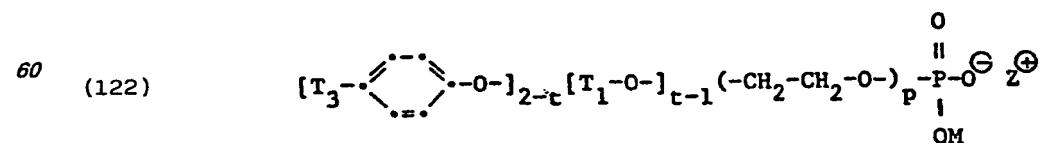
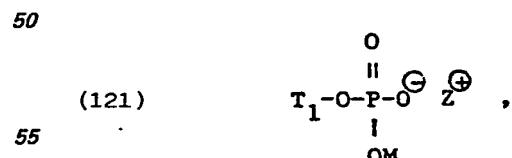


35 in Frage, worin T₄ perfluoriertes Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet und Z[⊕] die angegebenen Bedeutungen hat.

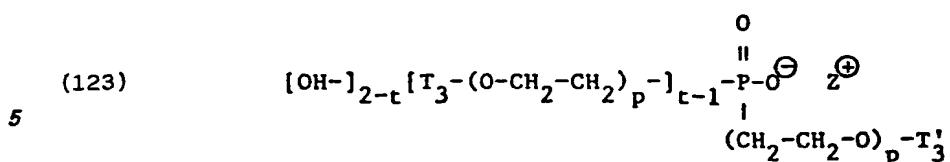
40 Das perfluorierte Tensid der Formel



50 stellt ein spezifisches Beispiel solcher Tenside dar.
Als Phosphattenside kommen vor allem solche der Formeln

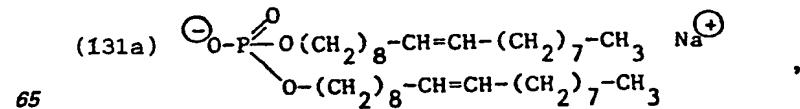
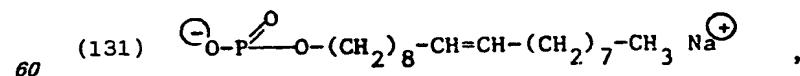
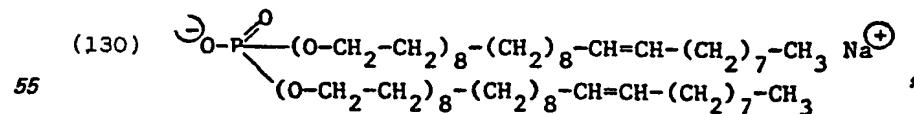
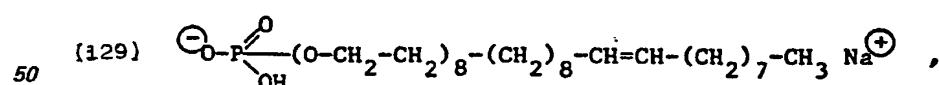
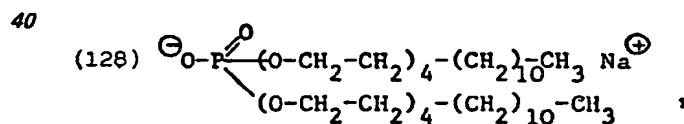
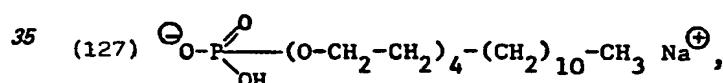
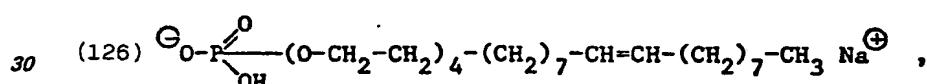
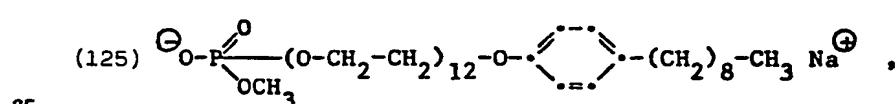
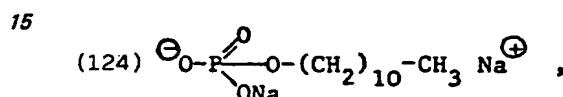


65 oder



- 10 in Frage worin M Wasserstoff, Ammonium ein Alkalimetall oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist T T₃ T'₃ Z⁰ p und t die angegebenen Bedeutungen haben, p' die für p angegebene Bedeutung hat und p und p' gleich oder voneinander verschieden sind.

Als Beispiele solcher Phosphattenside seien solche der Formeln

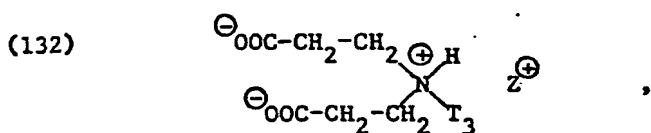


0080976

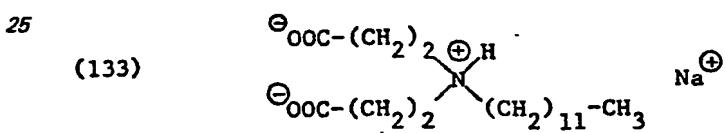
und deren Gemische z.B. technische Gemische von Phosphattensidresten der Formeln (127) und (128), der Formeln (129) und (130) oder der Formeln (131) und (131a) genannt.

Bei den Resten X^{\oplus} in der Bedeutung von Resten zwitterionisch anionischer Tenside in Formel (82) handelt es sich um Tensidreste, die in der Regel eine positive und zwei negative Ladungen aufweisen, d.h. um ampholytische Tensidreste, die stets einen Überschuss an negativen Ladungen aufweisen. Als Reste solcher zwitterionisch anionischer Tenside kommen vor allem Reste von oberflächenaktiven N-Alkyl- α -iminodipropionaten und insbesondere von in 2-Stellung alkylsubstituierten Imidazolinium-dicarbonsäurederivaten in Betracht.

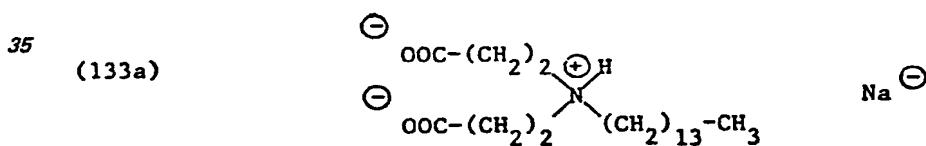
Oberflächenaktive, alkylsubstituierte Iminodipropionate entsprechen vorzugsweise der Formel



20 worin T_3 und Z^{\oplus} die angegebenen Bedeutungen haben.
Als spezifisches Beispiel seien die Tenside der Formeln

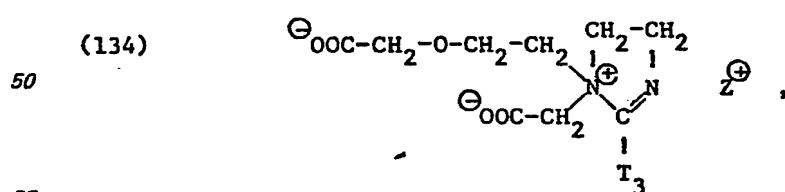


und



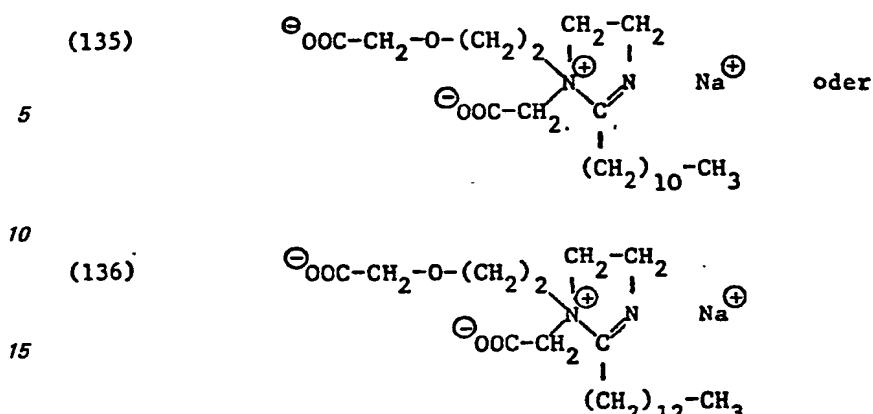
oder technische Gemische aus den Tensioen der Formeln (133) und (133a) genannt.

Bei den bevorzugten Imidazolinium-Tensiden der angegeben Art handelt es sich vor allem um solche der Formel



worin T_3 und Z^\oplus die angegebenen Bedeutungen haben. Als spezifische Beispiele seien die Tenside der Formeln

0080976



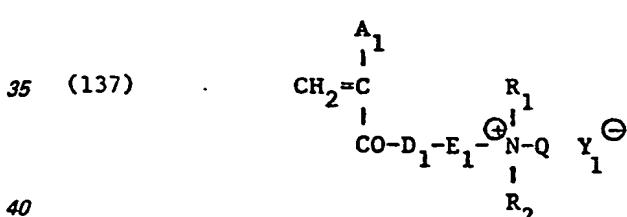
20

oder deren technische Gemische erwähnt.
Im Vordergrund des Interesses stehen als Tenside für die Komponente (C) der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oberflächenaktive Sarkosinate, Sulfonate, Sulfobersteinsäurederivate und Imidazolinium-disarbonsäurederivate und insbesondere solche der Formeln (85) (92) (94) (96) (105) (106)

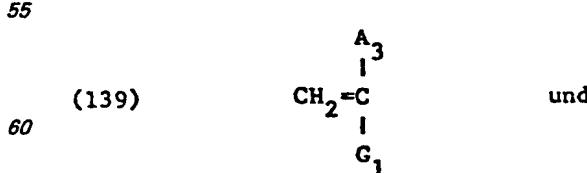
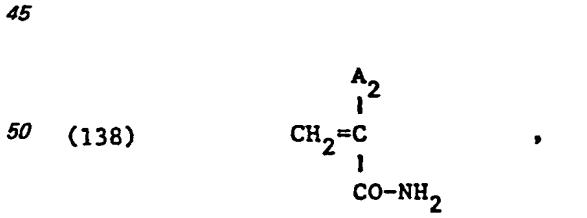
25 Imidazolinium-dicarb (121), (135) und (136)

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten die Komponenten (A), (B) und (C) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B):(C) von 1:(1 bis 10):(2 bis 400), insbesondere 1:(2 bis 6):(20 bis 200).

Zur Herstellung der erfundungsgemässen Zusammensetzung wird z.B. so verfahren, dass man ein Monomer der Formel



und gegebenenfalls mindestens ein Comonomer einer der Formeln





- 10 worin A₁, A₂, A₃, A₄, D₁, E₁, G₁, R₁, R₂ Q und Y₁ Θ die angegebenen Bedeutungen haben, durch Wasser-in-Oel Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Wasser-in-Oel Emulgators und gegebenenfalls eines Emulsionsstabilisators oder durch Lösungspolymerisation, jeweils in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators zur Komponente (A) polymerisiert, das Polymerisat mit einem sowohl in Wasser als auch in Oel löslichen Lösungsmittel ausfällt und anschliessend trocknet, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man das so erhaltene Polymerisat als Komponente (A) einsetzt und in wässrigem Medium mit mindestens einem 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome und ein Molekulargewicht von höchstens 9000 aufweisenden Ammoniumsalz als Komponente (B) sowie mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid, einem Tensid mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder einem anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensid als Komponente (C) bei 10 bis 90° vorzugsweise 10 bis 60°C und einem pH-Wert von 3 bis 9 vermischt, wobei man gleichzeitig, sofern ein anionisches, gegebenenfalls zwitterionisches Tensid als Komponente (C) der Formel (82) eingesetzt wird, das anionische Tensid mit dem unter Einsatz des Comonomeren der Formel (138) hergestellte Copolymerisat als Komponente (A) und mit dem 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome aufweisenden Ammoniumsalz als Komponente (B) unter Ionenaustausch mindestens teilweise umsetzt.
- Arbeitet man nach der Methode der Lösungspolymerisation, so ist der Einsatz von Emulgatoren und Emulsionsstabilisatoren nicht notwendig. Als Lösungsmittel dient in der Regel Wasser.
- Bei der Wasser-in-Oel Emulsionspolymerisation werden für die Oelphase hydrophobe, organische Flüssigkeiten benötigt. Zu diesem Zweck eignen sich z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Oele tierischer oder pflanzlicher Herkunft und die entsprechenden denaturierten Oele (z.B. hydrierte Oele, polymerisierte Oele). Zu den bevorzugten hydrophoben organischen Flüssigkeiten gehören aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Kerosin, Paraffin, Isoparaffin und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol. Handelsübliche technische Gemische von vorzugsweise verzweigten Paraffinölen mit einem Siedebereich von 160-260°C, vorzugsweise 180 bis 210°C, stehen im Vordergrund des Interesses.
- Als bei der inversen Emulsionspolymerisation eingesetzte Wasser-in-Oel Emulgatoren kommen Polyoxyalkylen-, vorzugsweise Polyoxyäthylenaddukte von aliphatischen Alkoholen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie Lauryl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohole, von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen der vorstehend angegebenen Art, vorzugsweise Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Oelsäure, von Alkylphenolen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkyrest, z.B. Octyl-, Nonyl-, Dodecyl- und Dinonylphenol und von Estern von Fettsäuren der angegebenen Art mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit und Sorbitan in Betracht. Auch handelsübliche Gemische, d.h. Polyoxyalkylenaddukte von technischen Alkoholgemischen, Fettsäuregemischen, Alkylphenolgenischen und Estergemischen sind als Wasser-in-Oel Emulgatoren besonders geeignet. Besonders bevorzugt sind indessen Ester der Fettsäuren der angegebenen Art bzw. Fettsäuregemische mit mehrwertigen Alkoholen der angegebenen Art, wobei Sorbitmonooleat im Vordergrund des Interesses steht.
- In besonderen Fällen hat sich die Verwendung eines Emulsionsstabilisators in der Oelphase als zweckmässig erwiesen. Zu diesem Zweck eignen sich vor allem in der Oelphase lösliche Kautschuke, und zwar sowohl solche natürlicher Herkunft, z.B. Kristallgummi, als auch vorzugsweise solche synthetischer Herkunft, z.B. Polybutadien, Copolymerisate aus Styrol und Butadien und insbesondere Polyisopren, das im Vordergrund des Interesses steht.
- In der Regel enthält die Oelphase etwa 2 bis 15 Gewichtsprozent Emulgator und 0 bis etwa 1, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Gewichtsprozent Stabilisator.
- Nach dem Vermischen der Oelphase mit der wässrigen Phase, welche die Monomeren der Formel (137) und gegebenenfalls die Comonomeren der Formeln (138), (139) und (140) enthält, wird in der Regel die Polymerisation durch Zugabe eines Polymerisationsinitiators in Gang gesetzt. Als Initiatoren können die üblichen Polymerisationskatalysatoren, vorzugsweise in Form ihrer organischen oder wässrigen Lösung, eingesetzt werden, z.B. Azoverbindungen wie Azobis(iso-butyronitril) oder Azo-bis(dimethylvaleronitril), oxydierende Mittel, vorzugsweise Peroxyde wie Wasserstoffperoxyd oder Benzoylperoxyd oder vorzugsweise Persulfate wie Ammoniumpersulfat, ferner auch Chlorate oder Chromate, reduzierende Mittel, wie Sulfite, Bisulfite, Oxalsäure und Ascorbinsäure, sowie die Kombination, als sogenannte Redoxkatalysatoren, der vorstehend aufgeführten oxydierenden und reduzierenden Mittel. Im vorliegenden Fall eignet sich Natriumsulfit vorzugsweise als wässrige Lösung besonders gut als Initiator.
- Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 90°C, vorzugsweise 40 bis 70°C, und verläuft exotherm, so dass die Polymerisationstemperatur gegebenenfalls durch Kühlen eingehalten werden muss.
- Zur üblichen Aufarbeitung wird das erhaltene Polymerisat in der Regel durch ein vorzugsweise mit Oel und Wasser mischbares Lösungsmittel gefällt, z.B. mit Methanol, Isopropanol oder Aceton, wobei die Fällung im allgemeinen durch Zugabe der Polymerisationslösung bzw. der Wasser-in-Oel Emulsion ins vorgelegte

0 080 976

Lösungsmittel, vorzugsweise bei Raumtemperatur (15 bis 25°C), durchgeführt wird, worauf nach der Filtration das gefällte Polymerisat vorzugsweise bei Temperaturen von höchstens 60°C, insbesondere bei Temperaturen von etwa 30 bis 50°C, zweckmäßig unter verminderter Druck getrocknet wird.

Um nötigenfalls eine Anreicherung an hochmolekulare Anteile (Molekulargewicht von 10⁷ bis 10⁹ innerhalb der breiten Molekulargewichtsverteilung von 10⁴ bis 10⁹) zu bewirken, kann das Polymer einer zusätzlichen Behandlung in den genannten Lösungsmitteln unterworfen werden. Eine solche Behandlung kommt vor allem für Polymere in Frage, die durch Lösungspolymerisation hergestellt werden.

Die an sich bekannten, so erhaltenen Homo- oder vorzugsweise Copolymerivate der Komponente (A) werden nun nach an sich bekannten Methoden mit den mono- bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen als Komponente (B) und mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid einer der Formeln (49) bis (81) und/oder einem anionischen Tensid einer der Formeln (82) bis (136) als Komponente (C), vorzugsweise bei Raumtemperatur (10 bis 25°C) miteinander vermischt, oder, sofern ein Copolymerisat als Komponente (A) und ein anionisches, gegebenenfalls zwitterionisches Tensid als Komponente (C) eingesetzt wird, bei bevorzugten, leicht erhöhten Temperaturen von 15 bis 90°, vorzugsweise 15 bis 40°C, während 30 bis 100, insbesondere 60 bis 90 Minuten, mindestens teilweise miteinander umgesetzt, wobei in der Regel ein Überschuss mindestens eines anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensids der Formel (82), bezogen auf das monomere bis oligomere, quaternäre Ammoniumsalz, z.B. der Formel (5) und auf das bei der Herstellung des Copolymerisats, angewandte, comonomere, quaternäre Ammoniumsalz der Formel (137) eingesetzt wird. Dieser Überschuss beträgt etwa 4 bis 500, vorzugsweise 5 bis 120 und insbesondere 7 bis 70 Mol Tensid pro Mol des angewandten monomeren Ammoniumsalzes.

Bei ihrer Verwendung in der Kosmetikindustrie werden die erfindungsgemäßen Gemische der Komponenten (A), (B) und (C) vorzugsweise als Haarkosmetika eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, vorzugsweise haarkosmetische Mittel, liegen in ihrer bevorzugten Ausführungsform als wässrige Lösungen vor, die z.B. 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens eines polymeren, quaternären Ammoniumsalzes als Komponente (A), 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens einem monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzes als Komponente (B) und 5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, insbesondere 9 bis 12 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens eines nicht-ionischen Tensides, oder eines Tensides mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder eines anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensides als Komponente (C) und gegebenenfalls kosmetische Hilfsmittel als Komponente (D) enthalten und mit entionisiertem Wasser auf insgesamt 100 Gewichtsteile verdünnt sind.

*Die fakultativen, kosmetischen Hilfsmittel als Komponente (D) sind handelsübliche Mittel, wie sie in der Haarkosmetik eingesetzt werden. In Betracht kommen z.B. Tenside, die von den als Komponente (C) eingesetzten Tensiden der angegebenen Art verschieden sind, wie Polyglycerolester und Polyglykolester von Fettsäuren, insbesondere Polyglyceroleate, im weiteren auch Polyglykole und Schaumstabilisatoren, z.B. Fettsäurepolyalkanolamide, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft wie Hydroxypropylmethylcellulose und Polyacrylsäure, Opalisierungsmittel, wie Fettsäuremonoalkanol-amide oder vorzugsweise Glycerinmonostearat, Hautschutzmittel wie Eiweisshydrolysate und Allantoin, ferner auch u.a. Konservierungsmittel, Parfüms und Perlglanzmittel.

Erforderlichenfalls werden die haarkosmetischen Mittel auf einen pH-Wert von 3 bis 9, vorzugsweise 5 bis 9, vor allem 5 bis 8 und insbesondere 5 bis 6 eingestellt, was zweckmäßig durch einen Zusatz von wässrigen Lösungen aus z.B. Natriumhydroxid oder vorzugsweise Zitronensäure erreicht werden kann.

Bei der Applikation der haarkosmetischen Mittel, vorzugsweise auf menschlichem Haar, wird im Haarbehandlungsverfahren das vorstehend beschriebene, wässrige, haarkosmetische Mittel auf mit Leitungswasser angefeuchtetem Haar, in der Regel bei Raumtemperatur bis leicht erhöhte Temperatur, z.B. 20 bis 40°C, aufgebracht und das Haar anschließend schampooiert und gleichzeitig konditioniert. Das so behandelte Haar kann ebenfalls in Form von Perücken oder Toupeten vorliegen.

Der wesentliche Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass bei der Applikation der haarkosmetischen Mittel, welche in neuartiger Kombination sowohl die polymeren als auch die monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalze als Komponenten (A) und (B) neben den Tensiden der angegebenen Art als Komponente (C) enthalten, nicht nur eine gute Reinigung, sondern auch gleichzeitig ausgezeichnete Konditioniereffekte auf dem behandelten Haar erzielt werden. So weisen die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung behandelten Haare antistatische Eigenschaften und eine sehr gute Kämmbarkeit (nass und trocken) auf. Zudem ist bei wiederholter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung keinerlei unerwünschter Akkumuliereffekt unter Beeinträchtigung des Griffes, der Fülle und des Glanzes der behandelten Haare zu beobachten. Im Vergleich zu den Konditioniereffekten auf Haaren, die mit herkömmlichen kosmetischen Mitteln behandelt werden, weisen die mit den erfindungsgemäßen haarkosmetischen Mitteln behandelten Haare somit in unerwarteter Weise außerordentlich gute Konditioniereffekte auf. Die üblichen kosmetischen Mittel enthalten zwar auch Mischungen aus Tensiden und quaternären Ammoniumsalzen, jedoch nicht die neuartige und erforderliche Kombination von polymeren und monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen gemäß der vorliegenden Erfindung.

In den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen angegebene Teile und Prozente sind Gewichtseinheiten.

0 080 976

Herstellungsvorschriften für die Komponente (A)

Vorschript A: (Wasser-in-Oel Emulsionscopolymerisat) Die folgende drei Lösungen werden in sauerstofffreier, inerter Stickstoffatmosphäre vorbereitet:

5

Lösung I

10 (Oelphase)

In einem Doppelmantelreaktionsgefäß werden 500 Teile eines verzweigten Paraffinöls (technisches Gemisch, Molekulargewicht 171, Siedebereich 188-206°C) vorgelegt.

140 Teile einer 2,5%igen Lösung eines synthetischen Kautschuks aus Polyisopren (Emulsionsstabilisator) in Paraffinöl der angegebenen Art und anschliessend 78 Teile Sorbitanmonooleat (Wasser-in-Oel Emulgator) werden dem vorgelegten Paraffinöl unter Röhren bei 20°C zugegeben.

Man erhält eine klare, gelbe Lösung.

20

Lösung II

(wässrige Phase)

568,6 Teile Acrylamid (8 Mol) werden bei 20°C in

25

700 Teilen entionisiertem, sauerstofffreiem Wasser gelöst. In diese Lösung werden

220 Teile Natriumchlorid unter Röhren eingetragen und anschliessend

1133,2 Teile einer 50%igen, wässrigen Lösung aus Methacryloyl-oxyäthyl-trimethylammonium-methylsulfat (2 Mol) zugegeben.

Man erhält eine klare, farblose Lösung.

30

Lösung III

35

(Initiatorlösung)

0,66 Teile Natriumsulfit werden in

40 Teile entionisiertem, sauerstofffreiem Wasser gelöst.

40

Copolymerisationsreaktion

Unter intensivem Röhren (3000 U/min) wird innerhalb von 10 Minuten in inerter Stickstoffatmosphäre die Lösung II in die vorgelegte Lösung I bei 20°C zugegeben. Man erhält eine homogene, weisse Emulsion, die bei 20°C weitergerührt wird, bis die Viskosität einer Emulsionsprobe 14000 mPa.s (Brookfield Viskosimeter LV, Spindel 3, 6 U/min, 25°C) beträgt, was im allgemeinen 10 Minuten in Anspruch nimmt. Hierauf wird das

45

Reaktionsgemisch unter Röhren bei 300 U/min innerhalb von 30 Minuten auf 40°C geheizt. Mittels einer Dosierpumpe wird nun die Lösung III innerhalb von 150 Minuten in das Reaktionsgemisch zugegeben, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 40 bis 41°C gehalten wird. Nach Beendigung der Initiatorlösung-Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei 40°C und 300 U/min weitergerührt, bis die Viskosität einer Emulsionsprobe auf 7600 mPa.s. (Brookfield Viskosimeter LV, Spindel I, 60 U/min, 25°C) absinkt, was im allgemeinen eine Stunde in Anspruch nimmt.

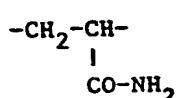
50

55

Aufarbeitung

Die erhaltene Emulsion des Copolymerisates wird unter Röhren in 24000 Teilen Aceton bei 20°C gegeben und das Copolymerisat ausgefällt. Das ausgefällte Copolymerisat wird abfiltriert und während 2 Tagen unter vermindertem Druck bei 40°C getrocknet. Man erhält 1100 Teile eines Copolymerisates, das in beliebiger Reihenfolge 80 Mol% Strukturelemente der Formel

(141)

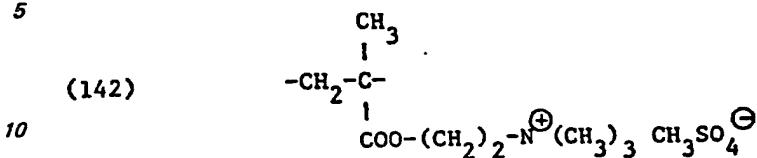


und

60

20 Mol% Strukturelemente der Formel
(142)

5



15

enthält, wobei das Molekulargewicht von 37% des Copolymerisates zwischen 10⁷ und 10⁹ liegt.

Die molekulare Gewichtsverteilung wird mittels der Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei als Trägermaterial FRACTOGEL® (Handelsmarke von MERCK und EM LABORATORIES) Typ OR-PVA eingesetzt wird, welches zweckmäßig in Formamid als Lösungsmittel gequollen wird. Einzelheiten über das Trägermaterial sind aus dem Lehrbuch "Modern Size-Exclusion Chromatography" von W.W. Yau, J.J. Kirkland and D.D. Bly, Seiten 166 bis 173, Verlag John Wiley & Sons (1979) zu entnehmen. Als Detektor dient ein Differenzialrefraktometer.

20

Die Auswertung der GPC-Chromatogramme erfolgt anhand einer Eichkurve, die mit Polystyrol, Polymethylmethacrylat und den Standard-Polymeren SEPHADEX DEXTRAN® (Handelsmarke der Firmen PHARMACIA UPPSALA und PRESSURE CHEMICAL CORP., Pittsburgh) erstellt wird. Die Konzentrationen werden über die unkorrigierten Flächenprozente ermittelt, wobei die Summe aller eluierten Komponenten 100 % beträgt.

30

Vorschrift B:

(Lösungscopolymerisat)

Die folgenden zwei Lösungen werden in sauerstofffreier inerter Stickstoffatmosphäre vorbereitet:

35

Lösung 1

(Monomerlösung)

40

In einem Doppelmantelgefäß werden

71,1 Teile Acrylamid (1 Mol) und

141,7 Teile einer 50%igen, wässrigen Lösung aus Methacryloyl-oxyethyltrimethylammonium-methylsulfat (0,25 Mol) bei 20°C in

228 Teilen entionisiertem, sauerstofffreiem Wasser gelöst.

45

Man erhält eine klare farblose Lösung.

50

Lösung II

(Initiatorlösung)

0,2 Teile Ammoniumperoxodisulfat werden in 150 Teilen deionisiertem sauerstofffreiem Wasser gelöst.

55

Copolymerisationsreaktion

60

Unter Rühren wird innerhalb 1 Minute in inerter Stickstoffatmosphäre die Hälfte der Lösung II in die vorgelegte Lösung 1 bei 35°C zugegeben. Nach 6 Stunden wird die Reaktionslösung auf 50°C erwärmt und die zweite Hälfte von Lösung II zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange unter Rühren gehalten, bis nach 2 bis 3 Stunden eine hochviskose Lösung entstanden ist. Ohne Rühren wird das Reaktionsgemisch stehen gelassen. Nach 24 Stunden lässt man das entstandene farblose Gel abkühlen.

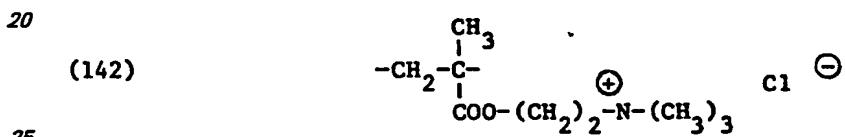
65

Aufarbeitung

Das Gel wird zerkleinert und in 1350 Teilen deionisiertem Wasser gelöst. Die hochviskose Lösung wird dann in 18000 Teilen Aceton in dünnem Strang bei 20°C eingepresst und das Copolymerisat ausgefällt. Das Copolymerisat wird dann abfiltriert und nochmals in 1800 Teilen Aceton geknetet, bis es hart und spröde wird. Das Copolymerisat wird wieder abfiltriert und während 2 Tagen unter verminderter Druck bei 40°C getrocknet. Man erhält 110 Teile eines Copolymerisats, das in beliebiger Folge 80 Mol% Strukturelemente der Formel (141) und 20 Mol% Strukturelemente der Formel (142) enthält, wobei das Molekulargewicht von 12% des Copolymerisats zwischen 10⁷ und 10⁹ liegt. Hierbei wird diese Molekulargewichtsverteilung wie in Vorschrift A angegeben bestimmt.

Vorschrift

- 15 C: (Behandlung eines Handelsproduktes)
 100 Teile eines im Handel erhältlichen Copolymerisates, das zu 75 Mol-% aus Strukturelementen der Formel (141) und zu 25 Mol-% aus Elementen der Formel



besteht, wobei das Molekulargewicht von 20 % des Copolymerisates zwischen 10⁷ und 10⁹ liegt, werden pulverisiert und mit einem Gemisch von 400 Teilen Methanol und 100 Teilen Wasser bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt. Weitere 500 Teile Methanol werden zugesetzt und das Gemisch noch 5 Minuten gerührt und dann eine Stunde stehen gelassen. Der gelige Brei wird dann in einer Drucknutsche unter einem Druck von 3 bar filtriert. Die gelige Masse wird anschliessend mit 100 Teilen Methanol aufgeschlämmt und wieder unter Druck abfiltriert. Nach dreimaliger Behandlung mit Methanol wird das Produkt einen Tag im Vakuum bei 40°C getrocknet. Das Molekulargewicht von 45 % des erhaltenen, umgefällten Copolymerisats liegt zwischen 10⁷ und 10⁹, wobei die Molekulargewichtsverteilung des behandelten Copolymerisats und des Ausgangspolymers (Handelsprodukt) wie in Vorschrift A angegeben bestimmt wird.

Beispiel 1:

- 40 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift A (1,41 m-Aquivalente, bezogen auf den Quatgehalt des Copolymerisats) und 10 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (37) (27,74 mMol) werden bei 25 bis 35°C in kleinen Portionen in 100 Teilen entionisiertem Wasser eingetragen. Es entsteht eine viskose Lösung. 100 Teile des anionischen Tensides der Formel (94) (241 mMol oder 8,27 Mol pro Mol angewandtes Methacryloyl-oxyäthyl-trimethylammonium-methylsulfat und pro Mol monomeres, quaternäres Ammoniumsalz der Formel (94)) werden in 700 Teilen entionisiertem Wasser bei 25°C gelöst. Die Lösung der quaternären Ammoniumsalze wird nun in die Tensidlösung innerhalb von 80 Minuten zugegeben, wobei gleichzeitig die Umsetzung der quaternären Strukturelemente des Copolymerisats und die Umsetzung des monomeren, quaternären Ammoniumsalzes mit dem eingesetzten Tensid unter Ionenaustausch erfolgt. Man erhält 912 Teile einer wässrigen, schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10%-igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 7,1 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird. Die erwähnte, verdünnte, gebrauchsfertige Lösung ist vollständig klar und lagerstabil. Nun wird diese Lösung auf eine mit Leitungswasser angefeuchtete Perücke aus ungebleichtem und ungefärbtem, braunem Menschenhaar europäischer Herkunft bei 40°C in dreimaliger Applikation à 2 Schimpionierungen im sogenannten Halbseitentest aufgebracht, worauf das Perückenhaar bei dieser Temperatur schampooiert und gleichzeitig konditioniert wird. Im Halbseitentest wird nur die eine Hälfte der Perücke mit der vorstehend genannten Lösung schampooiert und konditioniert, während die andere Hälfte der Perücke mit einer Lösung unter gleichen Bedingungen schampooiert wird, die kein erfindungsgemässes Gemisch aus den Ammoniumsalzen und dem Tensid, sondern nur das Tensid enthält. In dieser sogenannten Leerformulierung wird die Menge an Ammoniumsalzen durch die entsprechende Menge Tensid ersetzt, so dass z.B. die Leerformulierung als Vergleich 11,2% des Tensides der Formel (94) enthält, wobei der pH-Wert der Leerformulierung ebenfalls mit der wässrigen, 10%-igen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 7,1 eingestellt wird. Nach jeder Applikation wird die Nass- und Trockenkämmbarkeit der erfindungsgemäss behandelten Perückenhälfte im Vergleich mit der mit der Leerformulierung behandelten Perückenhälfte mit Hilfe der nachfolgenden Notenskala beurteilt:

- +3 viel besser als die Leerformulierung
+2 besser als die Leerformulierung
+1 etwas besser als die Leerformulierung
0 kein Unterschied zur Leerformulierung
5 -1 etwas schlechter als die Leerformulierung
-2 schlechter als die Leerformulierung
-3 viel schlechter als die Leerformulierung.
Die erzielten Kämmbarkeitsnoten sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefasst.

10

Tabelle I

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation
15 Nasskämmbarkeit	+3	+3	+3
20 Trockenkämmbarkeit	+2	+2	+2

25 Zudem weist die erfindungsgemäss behandelte Perückenhälfte bessere antistatische Eigenschaften auf als die mit der Leerformulierung behandelte Perückenhälfte. Die antistatischen Effekte werden qualitativ erfasst, indem die Neigung der Haare zum "Wegfliegen" (fly away) subjektiv beurteilt wird. Auf beiden Perückenhälften können keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden.

30 **Beispiel 2:**

35 Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift B (1,41 m-Aequivalente bezogen auf den Quatgehalt des Copolymerisates), 5 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (48) (6,72 mMol) und 100 Teile des Tensides der Formel (93) (255 mMol oder 31,4 Mol pro Mol angewandte Methacryloyl-oxyäthyl-trimethylammonium-methylsulfat und pro Mol monomeres, quaternäres Ammoniumsalz der Formel (48)) ein.

40 Man erhält 907 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 5%-igen, wässrigen Natriumhydroxydlösung auf den pH-Wert von 7,1 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

45 Das Schimpoonieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle II zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

45 **Tabelle II**

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation
50 Nasskämmbarkeit	+3	+3	+3
Trockenkämmbarkeit	+2	+2	+2

55 Die erfindungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden können.

60 Ähnliche Ergebnisse werden beim Ersatz des monomeren, quaternären Ammoniumsalzes der Formel (48) durch diejenigen einer der Formeln (23) bis (32), (35), (36), (37), (38) oder (47) und beim Ersatz des anionischen Tensids der Formel (93) durch diejenigen einer der Formeln (85), (102), (105), (106), (118), (135) oder (136) erzielt. Dies trifft auch zu für den Ersatz des anionischen Tensids der Formel (93) durch nicht-ionische Tenside einer der Formeln (54) oder (56) oder Tenside mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung einer der Formeln (62), (63) oder (72) bis (75). In diesem letzten Fall braucht jedoch die Lösung der quaternären Ammoniumsalze nicht langsam in die vorgelegte Lösung des Tensides bei 35°C zugegeben zu werden, da keine

0 080 976

Umsetzung unter Ionenaustausch stattfindet. Die Lösungen der quaternären Ammoniumsalze und die Lösungen der nicht-ionischen Tenside oder der Tenside mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung können somit in beliebiger Reihenfolge bei Raumtemperatur (10 bis 25°C) durch Zugießen vermischt werden.

5

Beispiel 3

- 10 Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäß Vorschrift C, 10 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (37) in 100 Teilen entionisiertem Wasser und 150 Teile des Tensides der Formel (94) in 650 Teilen entionisiertem Wasser ein.
Man erhält 912 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 5,5 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.
- 15 Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten klaren lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle III zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden.

20

Tabelle III

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation
Nasskämmbarkeit	+2	+2
Trockenkämmbarkeit	+1	+1

30

35 Die erfindungsgemäß behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 2 Applikationen beobachtet werden können.

Beispiel 4:

- 40 Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des Polymeren Ammoniumsalzes gemäß Vorschrift A, 5 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (25) in 100 Teilen entionisiertem Wasser und 150 Teile des Tensides der Formel (94) in 650 Teilen entionisiertem Wasser ein.
Man erhält 912 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 6 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.
- 45 Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle IV zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

50

Tabelle IV

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation
Nasskämmbarkeit	+(2–3)	+(2–3)	+(2–3)
Trockenkämmbarkeit	+2	+2	+2

60

65 Die erfindungsgemäß behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden können.

Beispiel 5:

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift A, 5 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel(39) in 100 Teilen entionisiertem Wasser und 5 150 Teile des Tensides der Formel (94) in 650 Teilen entionisiertem Wasser ein.

Man erhält 912 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 6,0 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle V zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

15

Tabelle V

20

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation
Nasskämbarkeit	+3	+3	+3
Trockenkämbarkeit	+(2-3)	+(2-3)	+(2-3)

25

Die erfindungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden können.

30

Beispiel 6:

35

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des Polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift C, 5 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (37) und 100 Teile eines Tensidgemisches der Formeln (129) und (130) ein.

Man erhält 907 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 5,1 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle VI zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

45

Tabelle VI

50

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation
Nasskämbarkeit	+3	+3	+3
Trockenkämbarkeit	+2	+2	+2

60

Die erfindungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden können.

Gleiche Resultate, insbesondere gleiche Kämmbarkeitsnoten werden erzielt, wenn man anstelle von 100 Teilen eines Tensidgemisches der Formeln (129) und (130) 100 Teile eines anionischen Tensides der Formel (57), worin q, q' und q'' die Zahl 8 und T_{3'}, T_{3''} und T_{3'''} Oleyl bedeuten, einsetzt.

0 080 976

Beispiele 7 bis 11

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch jeweils 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift C, 5 Teile eines monomeren Ammoniumsalzes und 100 Teile eines Tensides oder Tensidgemisches ein, wobei die Formeln des eingesetzten monomeren Ammoniumsalzes und der eingesetzten Tenside in der nachfolgenden Tabelle VII angegeben sind.

5 Man erhält 907 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den ebenfalls in Tabelle VII angegebenen pH-Wert eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

10 Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, ebenfalls in der nachstehenden Tabelle VII zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden.

Zudem weist die erfindungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf.

15

Tabelle VII

	Beispiel	monomeres Ammoniumsalz	Tensid	pH-Wert der verdünnten Lösung	Nasskämbarkeit	Trockenkämbarkeit
25	7	(37)	Gemisch aus (131c) und (131d)	5,1	+3	+2
30	8	(39)	(63)	5,5	+3	+1
	9	(39)	(133)	5,1	+ (1-2)	+1
35	10	(39)	Gemisch aus (133) und (133a)	5,1	+2	+ (1-2)
	11	(39)	(104)	5,5	+3	0

40

Beispiel 12:

45 Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift C, 5 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (39) und 100 Teile des technischen Tensidgemisches der Formel (81a) ein.

Man erhält 907 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 5,0 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

50 Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle VIII zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

55

Tabelle VIII

	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation	nach der 3. Applikation	
60	Nasskämbarkeit	+1	+1	+1
65	Trockenkämbarkeit	0	+ (0-1)	+ (0-1)

0080976

Die erfundungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 3 Applikationen beobachtet werden können.

5

Beispiel 13:

Man verfährt wie im Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch 2 Teile des polymeren Ammoniumsalzes gemäss Vorschrift C, 10 Teile des monomeren Ammoniumsalzes der Formel (39), 150 Teile des Tensides der Formel (94) und 30 Teile des Tensides der Formel (58), worin T_2 Octadecyl bedeutet, ein, wobei das Gemisch der Tenside der Formeln (94) und (58) mit 100 Teilen Wasser gelöst werden.

Man erhält 992 Teile einer schwach opalisierenden und viskosen Lösung, die durch Zugabe einer 10-%igen, wässrigen Zitronensäurelösung auf den pH-Wert von 5,0 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 1000 Teile verdünnt wird.

Das Schampooieren und Konditionieren der Perücke im Halbseitentest mit der verdünnten, klaren, lagerstabilen Lösung wird ebenfalls wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei die folgenden, in der nachstehenden Tabelle IX zusammengefassten Kämmbarkeitsnoten erzielt werden:

20

Tabelle IX

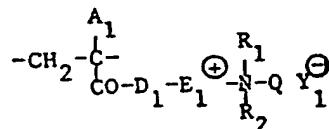
	nach der 1. Applikation	nach der 2. Applikation
Nasskämmbarkeit	+2	+(1-2)
Trockenkämmbarkeit	+(2-3)	+2

35 Die erfundungsgemäss behandelte Perückenhälfte im Vergleich zur Perückenhälfte, die mit der Leerformulierung behandelt wird, weist ebenfalls gute antistatische Eigenschaften auf, wobei auf beiden Perückenhälften keinerlei Akkumuliereffekte nach 2 Applikation beobachtet werden können.

40 Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung aus polymeren, quaternären Ammoniumsalzen, aus monomeren bis oligomeren, quaternären Ammoniumsalzen und aus nicht-ionischen oder anionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert von 3 bis 9 aufweist und mindestens (A) ein in wässrigen Tensidsystemen lösliches oder mikroemulgierbares Ammoniumsalz, das eine Molekulargewichtsverteilung von 10^4 bis 10^9 aufweist, wobei das Molekulargewicht von mindestens 5 Gewichtsprozent insbesondere 5 bis 60 Gewichtsprozent des polymeren Salzes 10^7 bis 10^9 beträgt und das Salz wiederkehrende Strukturelemente der Formel

50



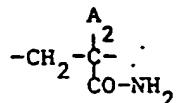
55

und gegebenenfalls in beliebiger Reihenfolge mindestens eines der wiederkehrenden Strukturelemente der Formeln

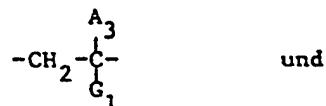
60

65

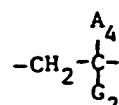
0 080 976



5



und



20

aufweist, worin A_1 , A_2 , A_3 und A_4 je Wasserstoff oder Methyl, G_1 und G_2 voneinander verschieden sind und je



30 D_1 und D_2 je Sauerstoff oder $-\text{NH}-$, E_1 und E_2 je Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert ist,

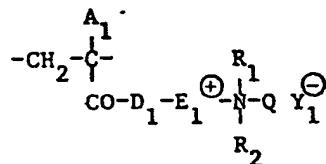
R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je Methyl oder Aethyl, Q Alkyl, Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzyl und Y_1^\ominus ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Alkylphosphonatani-on mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bedeuten,

35 (B) ein Ammoniumsalz, das 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome und ein Molekulargewicht von höchstens 9'000 aufweist und

(C) ein nicht-ionisches Tensid, ein Tensid mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder ein anionisches, gegebenenfalls zwitterionisches Tensid oder deren Gemische

enthält,

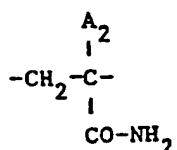
40 wobei bei Einsatz eines anionischen Tensides als Komponente (C) das polymere Ammoniumsalz als Komponente (A) neben Strukturelementen der Formel



50



55 auch Strukturelemente der Formel

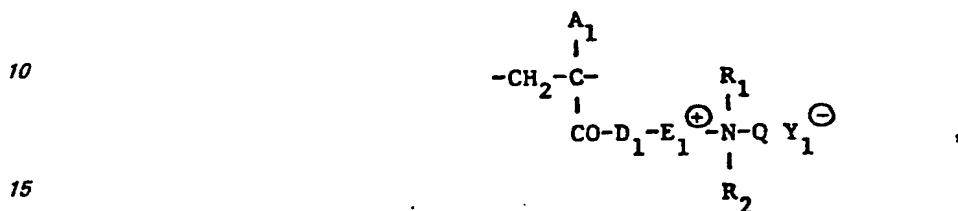


65

0080976

aufweist, und das anionische Tensid mindestens teilweise mit den Komponenten (A) und (B) unter Ionenaustausch umgesetzt ist.

5 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (A) ein Ammoniumsalz enthält, das durchschnittlich 5 bis 100 Mol-% oder, sofern ein anionisches Tensid als Komponente (C) eingesetzt wird, durchschnittlich 5 bis 80 Mol-% Strukturelemente der Formel

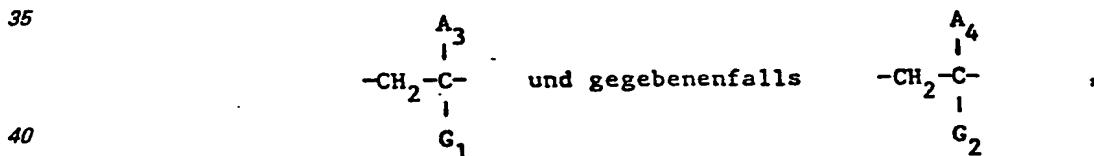


20 0 bis durchschnittlich 95 Mol-% oder, sofern ein anionisches Tensid als Komponente (C) eingesetzt wird,
durchschnittlich 10 bis 75 Mol-% Strukturelemente der Formel



30

→ 0 bis durchschnittlich 10 Mol-% Strukturelemente der Formel



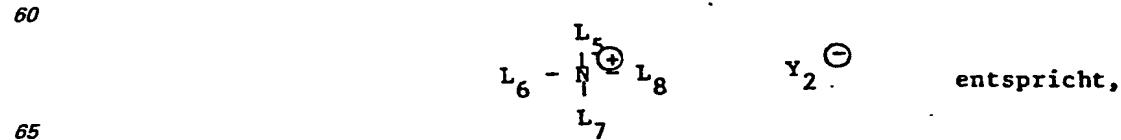
45 aufweist, worin $A_1, A_2, A_3, A_4, D_1, E_1, G_1, G_2, R_1, R_2, Q$ und Y_i^{Θ} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente (B) ein Ammoniumsalz enthält, welches der Formel



33

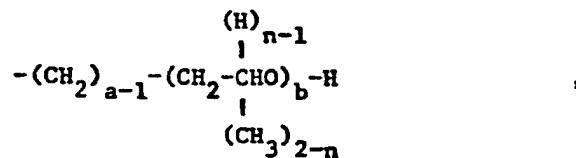
oder vorzugsweise der Formel



0 080 976

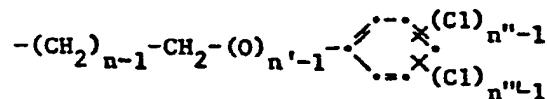
worin L₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert ist, L₂, L₃ und L₄ je gegebenenfalls verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit höchstens 22 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch Sauerstoffatom oder Säureamidreste unterbrochen ist und gegebenenfalls endständig durch Hydroxyl, Carbamoyl, Dialkylamino, unsubstituiertes Phenyl oder Phenoxy, halogensubstituiertes oder halogenmethylsubstituiertes Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, wobei durch -O- oder -CONH- unterbrochene L₂-, L₃- und L₄-Reste insgesamt je höchstens 120 Kohlenstoffatome aufweisen, oder bei Ammoniumsalzen mit zwei quaternären Stickstoffatomen, einer der L₂-, L₃- oder L₄-Reste der angegebenen Art endständig mit einem Di- oder Trialkylammonium-Kation substituiert ist, wobei die Alkylreste in Alkylamino- bzw. Alkylammonium-Substituenten 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls durch Hydroxyl substituiert sind, oder L₃ und L₄ zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom einen 4,5-Dihydroimidazolring oder einen 3,4,5,6-Tetrahydropyrimidinring bilden, wobei diese Ringe in 2-Stellung mit Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und am quaternären Stickstoffatom mit L₁ und L₂ mit je den angegebenen Bedeutungen substituiert sind, oder bei Ammoniumsalzen mit 3 quaternären Stickstoffatomen L₁ und L₂ die für L₁ angegebenen Bedeutungen haben, L₃ Cirbalkoxyalkyl oder Carbalkoxyalkyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Carbalkoxy- oder Carbalkoxyloxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatome im Alkylteil, und L₄ einen geradkettigen Alkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, der durch 2 quaternäre Stickstoffatome unterbrochen ist, wobei die Stickstoffatome durch Aethylenglykol oder Propylen verbunden sind und jeweils mit L₁- und L₃-Reste der zuletzt angegebenen Bedeutungen substituiert sind, L₅ Wasserstoff Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, L₆, L₇ und L₈ je Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Reste der Formeln

25



30

35



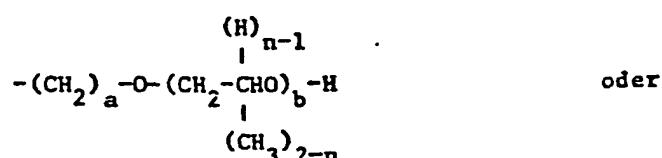
40



45

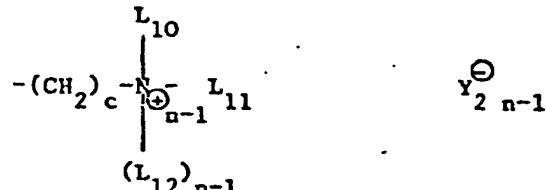
worin L₉ Hydroxyäthyl oder Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder L₉ einen Rest der Formel

50



55

60

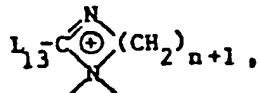


65

worin L_{10} und L_{11} je Methyl, Aethyl oder Hydroxyäthyl und L_{12} Wasserstoff, Methyl, Aethyl oder Hydroxyäthyl,
 a 1 bis 22 b 1 bis 40 und c 1 bis 6 oder L_7 und L_8 zusammen mit dem quaternären Stickstoffatom einen Ring
 der Formel

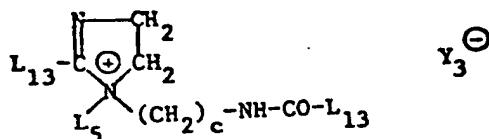
5

10



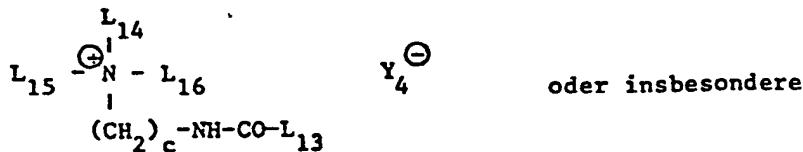
20

25



30

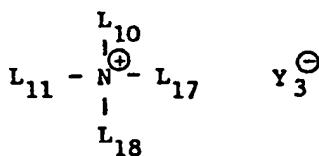
35



oder insbesondere

45

50


 L_{18}

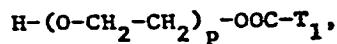
60

65

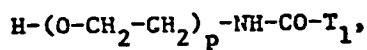
entspricht, worin L_{14} und L_{15} je Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, L_{16} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2$, L_{17} Alkyl mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und L_{18} Alkyl mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Phenoxymethylen oder Phenoxyäthylen, Y_3^- ein Chlorid-, Methylsulfat- oder Acetatanion, Y_4^- ein Chlorid-, Methylsulfat- oder Acetatanion oder sofern L_{16} Wasserstoff ist, ein Citrat-, Lactat- oder Phosphatanion bedeuten und L_5 , L_{10} , L_{11} , L_{13} und c die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nicht-ionisches Tensid für die Komponente (C) äthoxylierte Fettsäure, Fettalkohole, Fettsäureamide, Alkylphenole oder Kohlenhydrate, Addukte aus Aethylen- und Propylenoxyd, Phosphorsäurepolyglykolester oder Aminoxyde enthält, welche vorzugsweise einer der Formeln

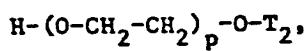
0 080 976



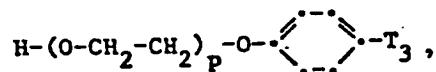
5



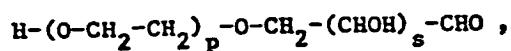
10



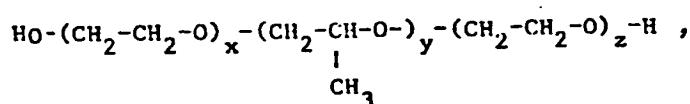
15



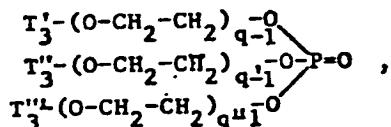
20



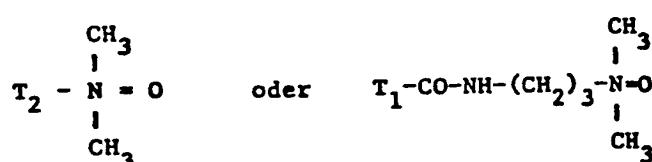
25



30



35



40

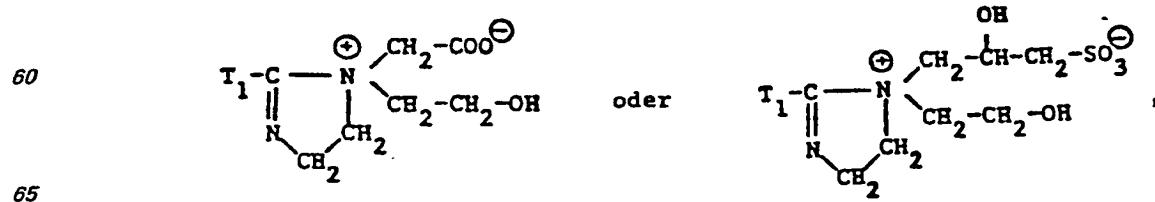
45 entsprechen, worin T_1 Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, T_2 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, T_3 ,

T'_3 , T''_3 und T'''_3 je Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen,

p eine ganze Zahl von 1 bis 50, q , q' und q'' eine ganze Zahl von je 1 bis 13, s 3 oder 4 und x , y und z gleiche oder voneinander verschiedene ganze Zahlen bedeuten.

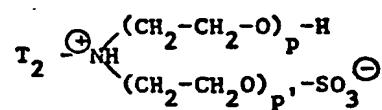
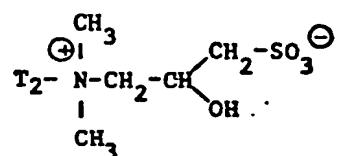
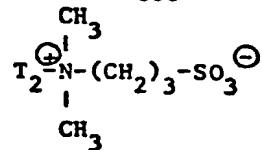
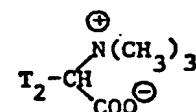
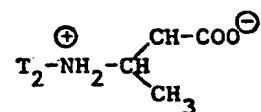
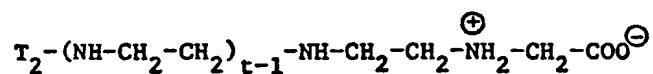
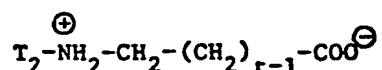
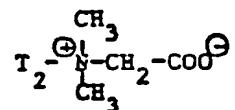
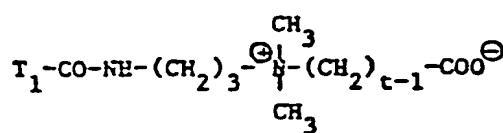
50 6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Tensid mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung für die Komponente (C) Betaine oder Sulfobetaine enthält, die sich von einem Imidazolinderivat oder einem offenkettigen, aliphatischen Amin ableiten, wobei diese Betaine vorzugsweise einer der Formeln

55

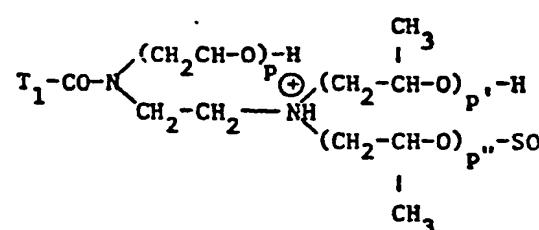


65

0080976



oder

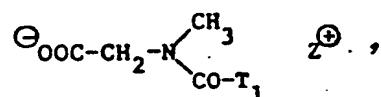


0080976

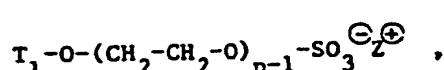
entsprechen, worin T_1 Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, T_2 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, p , p' und p'' eine ganze Zahl von je 1 bis 50 und t 1 oder 2 bedeuten.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionisches Tensid für die Komponente (C) ein Tensid der Formel $X^\ominus Z^\oplus$ enthält, worin X^\ominus den Rest eines oberflächenaktiven Sarkosinats, Sulfats (Sulfatäthers), Sulfonats oder Sulfobersteinsäurederivates, eines fluorierten Tensids oder eines Phosphattensids und Z^\oplus ein Alkalimetall- oder ein gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C_1 - C_4)-Alkyl- oder -Alkanolreste substituiertes Ammoniumkation bedeuten, wobei das Tensid vorzugsweise einer der Formeln

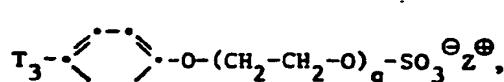
10



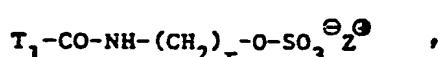
15



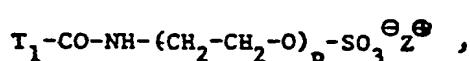
20



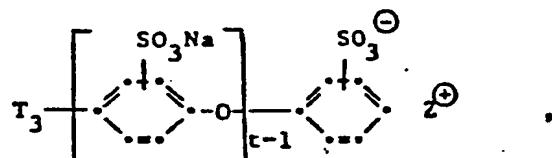
25



30

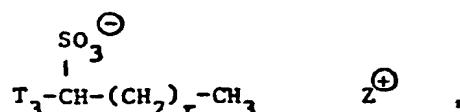


35

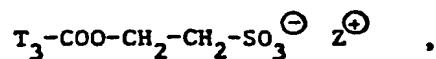


40

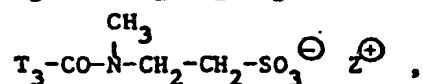
45



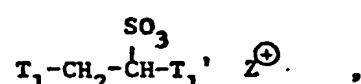
50



55

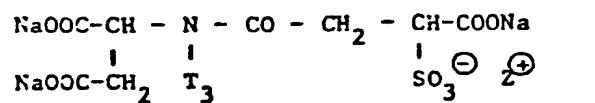
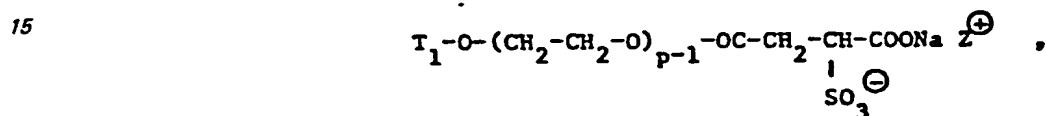
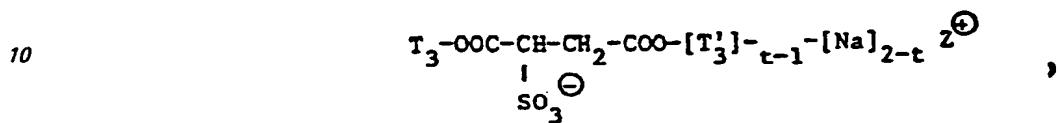
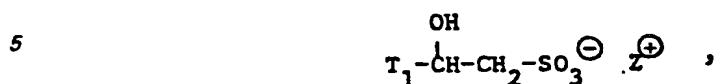
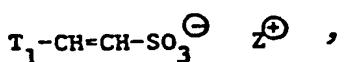


60



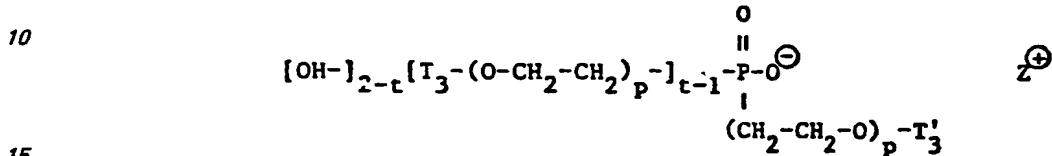
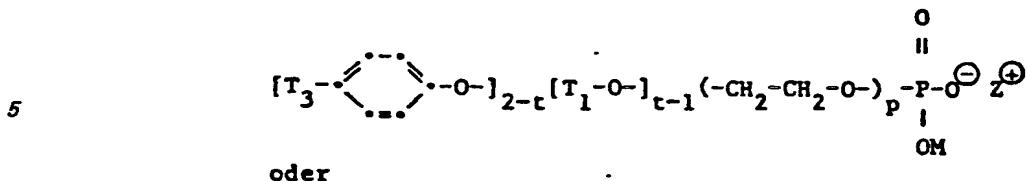
65

0080976



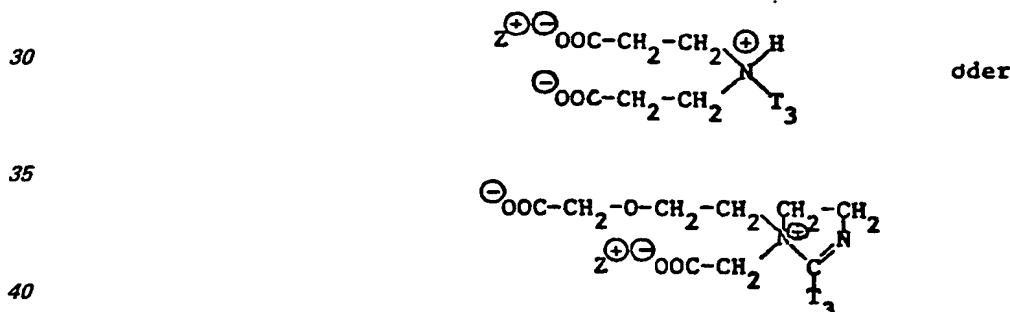
65

0080976



entspricht, worin T_1 und T'_1 je Alkyl oder Alkenyl mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, T_2 Alkyl oder Alkenyl mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, T_3 und T'_3 je Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, T_4 perfluoriertes Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Ammonium, ein Alkalimetall oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, p und p' je eine ganze Zahl von 2 bis 6, q eine ganze Zahl von 6 bis 12, r eine ganze Zahl von 2 bis 6 und t 1 oder 2 bedeuten und Z^\oplus die angegebenen Bedeutungen hat.

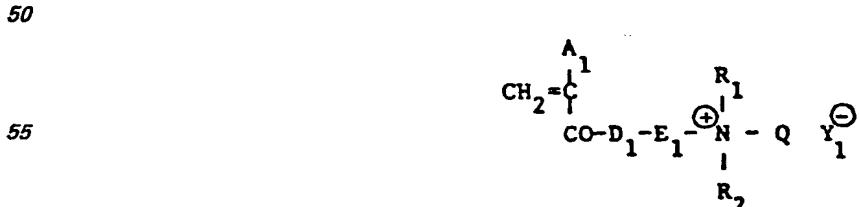
25 von 2 bis 6 und 1 oder 2 bedeuten und Z[⊖] die angegebenen Bedeutungen hat.
 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionisches, zwitterionisches Tensid für die Komponente (C) ein Tensid der Formel X[⊖] Z[⊕] enthält, worin X[⊖] den Rest eines oberflächenaktiven N-alkyl- α -iminodi-propionats oder eines in 2-Stellung alkylsubstituierten Imidazolinium-dicarbonsäurederivats bedeutet, wobei das Tensid vorzugsweise einer der Formeln



entspricht, worin T_3 Alkyl oder Alkenyl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeutet und Z^+ die in Anspruch 7 angegebenen Bedeutungen hat.

45 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass sie die Komponenten (A), (3) und (C) in einem Gewichtsverhältnis (A):(B):(C) von 1:(1 bis 10):(2 bis 400) enthält.

10. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei man ein Monomer der Formel



60

65

und gegebenenfalls mindestens ein Comonomer einer der Formeln



10

worin A₁, A₂, A₃, A₄, D₁, E₁, G₁, R₁, R₂, Q und Y₁[⊖] die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, durch Wasser-in-Oel Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Wasser-in-Oel Emulgators und gegebenenfalls eines Emulsionsstabilisators oder durch Lösungspolymerisation, jeweils in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators zur Komponente (A) polymerisiert, das Polymerisat mit einem sowohl in Wasser wie in Oel löslichen Lösungsmittel ausfällt und anschliessend trocknet, dadurch gekennzeichnet, dass man das so erhaltene Polymerisat als Komponente (A) einsetzt und in wässrigem Medium mit mindestens einem 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome und ein Molekulargewicht von höchstens 9000 aufweisenden Ammoniumsalz als Komponente (B) sowie mit mindestens einem nicht-ionischen Tensid, einem Tensid mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder einem anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensid als Komponente (C) bei 10 bis 90 °C und einem pH-Wert von 3 bis 9 vermischt, wobei man gleichzeitig, sofern ein anionisches, gegebenenfalls zwitterionisches Tensid der Formel X[⊖]Z[⊕] gemäss einem der Ansprüche 7 oder 8 als Komponente (C) eingesetzt wird, das anionische Tensid mit dem unter Einsatz des Comonomeren

25



hergestelltes Copolymerisat als Komponente (A) und mit dem 1 bis 3 quaternäre Stickstoffatome aufweisenden Ammoniumsalz als Komponente (B) unter Ionenaustausch vorzugsweise bei 10 bis 90°C während 30 bis 100 Minuten mindestens teilweise umsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ueberschuss von vorzugsweise 4 bis 500 Mol mindestens eines anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensids gemäss einem der Ansprüche 7 oder 8 pro Mol des bei der Herstellung der Komponente (A) verwendeten, monomeren, quaternären Ammoniumsalzes und pro Mol Komponente (B), einsetzt.

40 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9 in kosmetischen, vorzugsweise haarkosmetischen Mitteln.

45 13. Kosmetische, vorzugsweise haarkosmetische Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine der Zusammensetzungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, insbesondere 0,05 bis 1,5 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens eines polymeren Ammoniumsalzes als Komponente (A) 0,1 bis 10 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens eines monomeren bis oligomeren Ammoniumsalzes als Komponente (B), 5 bis 20 Gewichtsteile, berechnet als Wirksubstanz, mindestens eines nicht-ionischen Tensides, eines Tensides mit intramolekular je einer positiven und negativen Ladung oder eines anionischen, gegebenenfalls zwitterionischen Tensides als Komponente (C) und gegebenenfalls kosmetische Hilfsmittel enthalten, wobei die Mittel vorzugsweise mit entionisiertem Wasser auf insgesamt 100 Gewichtsteile verdünnt und mit einer wässrigen Lösung aus Natriumhydroxyd oder Zitronensäure auf einen pH-Wert von 5 bis 8, vorzugsweise 5 bis 6, eingestellt sind.

50

14. Haarbehandlungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man ein kosmetisches Mittel gemäss Anspruch 13 auf mit Leitungswasser angefeuchtetem Haar bei 20 bis 40°C aufbringt, das Haar schampooniert und konditioniert.

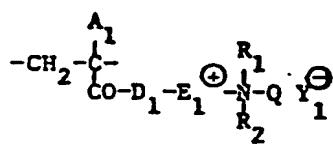
55

Claims

60 1. Am aqueous composition of polymeric, quaternary ammonium salts, of monomeric to oligomeric, quaternary ammonium salts and of monionic or anionic surfactants, which composition has a pH value of 3 to 9 and contains at least

(A) one ammonium salt which is soluble or micro-emulsifiable in aqueous surfactant systems and has a molecular weight distribution of 10^4 to 10^9 , the molecular weight of at least 5 per cent by weight of the polymeric salt being 10^7 to 10^9 , said salt containing recurring structural units of the formula

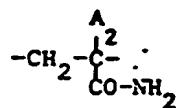
5



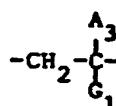
10

and, optionally, in any order, at least one of the recurring structural units of the formulae

15

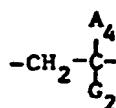


20



and

25



35

wherein A₁, A₂, A₃ and A₄ are each hydrogen or methyl, G₁ and G₂ are different from each other and are each -CN, -COOH or -CO-D₂-E₂-N(R₃)R₄,

40

D₁ and D₂ are each oxygen or -NH-, E₁ and E₂ are eachC₁-C₄alkylene which is unsubstituted or substituted by hydroxyl, R₁, R₂,R₃ and R₄ are each methyl or ethyl, Q is alkyl, C₁-C₄hydroxalkyl or benzyl and Y₁[⊖] is a halide, alkylsulfate or alkylphosphonate anion containing 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety,

45

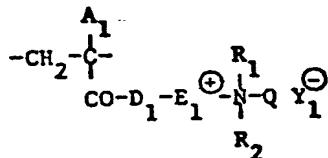
(B) an ammonium salt which contains 1 to 3 quaternary nitrogen atoms and has a molecular weight of not more than 9 000, and

(C) a nonionic surfactant, a surfactant having a positive and a negative charge in each molecule or an anionic surfactant which may be in zwitterion form, or mixtures thereof,

with the proviso that if component (C) is an anionic surfactant, the polymeric ammonium salt used as component (A), in addition to containing structural units of the formula

50

55



60

65

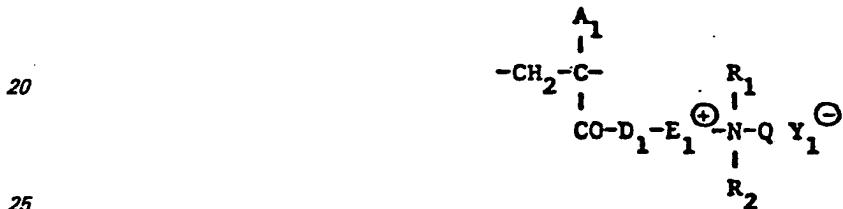
also contains structural units of the formula



10

and the anionic surfactant has been at least partially reacted by ion exchange with components (A) and (B).
 2. A composition according to claim 1, wherein component (A) is an ammonium salt which contains on average 5 to 100 mol %, or, if component (C) is an anionic surfactant, on average 5 to 80 mol %, of structural units of the formula

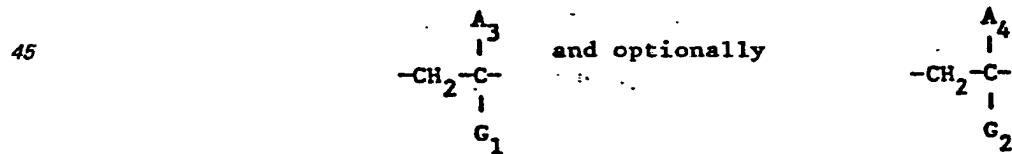
15



0 to an average of 95 mol %, or, if component (C) is an anionic surfactant as, on average 10 to 75 mol %, of structural units of the formula



40 0 to an average of 10 mol % of structural units of the formula



wherein A₁, A₂, A₃, A₄, D₁, E₁, G₁, G₂, R₁, R₂, Q and Y₁[⊖] are as defined in claim 1.

3. A composition according to either of claims 1 or 2, wherein component (B) is an ammonium salt of the formula

55



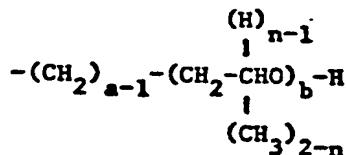
65

or preferably of the formula

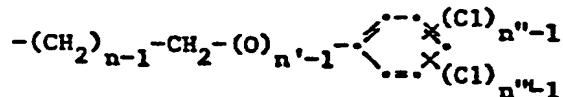


- 10 wherein L₁ is hydrogen or alkyl or alkenyl which contains not more than 4 carbon atoms and is unsubstituted, or substituted by hydroxyl, L₂, L₃ and L₄ are each unbranched or branched alkyl or alkenyl which contains not more than 22 carbon atoms and can be interrupted by oxygen atoms or acid amide radicals and can be terminally substituted by hydroxyl, carbamoyl, dialkylamino, unsubstituted phenyl or phenoxy or halogen-substituted or halomethyl-substituted phenyl or phenoxy, said L₂, L₃ and L₄ radicals which are interrupted by -O- or -CONH- each containing a total of not more than 120 carbon atoms or, where the ammonium salt contains two quaternary nitrogen atoms, one of the L₂, L₃ or L₄ radicals of the indicated kind is terminally substituted by a dialkylammonium or trialkylammonium cation, the alkyl moieties of alkylamino or alkylammonium substituents containing 1 to 4 carbon atoms and being unsubstituted or substituted by hydroxyl, or L₃ and L₄, together with the quaternary nitrogen atom, form a 4,5-di-hydroimidazole ring or a 20 3,4,5,6-tetrahydropyrimidine ring, said rings being substituted in the 2-position by alkyl of 1 to 22 carbon atoms and being substituted at the quaternary nitrogen atom by L₁ and L₂, each of which is as defined, or, where the ammonium salt contains 3 quaternary nitrogen atoms, L₁ and L₂ are as defined for L₁; L₃ is carboalkoxyalkyl or carboalkenyloxyalkyl containing 8 to 22 carbon atoms in the carboalkoxy or carboalkenyloxy moiety and 1 or 2 carbon atoms in the alkyl moiety; and L₄ is a straight-chain alkyl radical which contains 5 to 8 carbon atoms and 25 is interrupted by 2 quaternary nitrogen atoms which are linked through ethylene or propylene and are each substituted by L₁ and L₃ radicals as defined above, L₅ is hydrogen, C₁-C₄alkyl or C₂-C₄hydroxyalkyl or C₃-C₄alkenyl, L₆, L₇ and L₈ are each C₁-C₂alkyl, C₂-C₄hydroxyalkyl, C₃-C₂₂alkenyl or radicals of the formulae

30



35

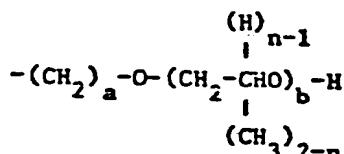


45

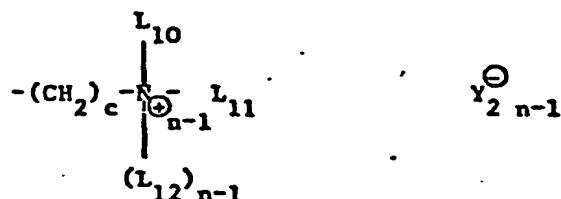


in which L_2 is hydroxymethyl or C_1-C_2 -alkyl or L_2 is a radical of the formula

50



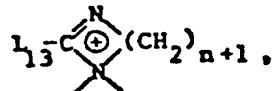
65



0080976

in which L_{10} and L_{11} are each methyl, ethyl or hydroxyethyl and L_{12} is hydrogen, methyl, ethyl or hydroxyethyl, a is 1 to 22, b is 1 to 40 and c is 1 to 6, or L_7 and L_8 , together with the quaternary nitrogen atom, are a ring of the formula

5



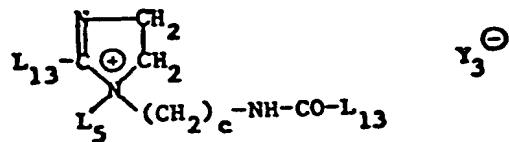
10

in which L_{13} is alkyl or alkenyl, each of 8 to 22 carbon atoms, and n , n' , n'' and n''' are each 1 or 2, and Y_2^{\ominus} is a halide, alkylsulfate or alkylphosphonate anion having 1 to 4 carbon atoms in the alkyl moiety or the anion of an alkylcarboxylic acid or a hydroxycarboxylic acid having not more than 6 carbon atoms or a phosphoric acid.

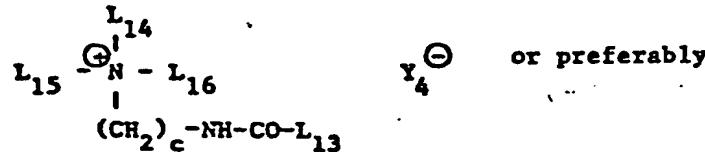
15

4. A composition according to claim 3, wherein component (B) is an ammonium salt of the formula

20

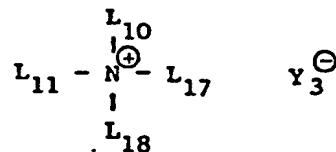


25



30

35



40

45

in which L_4 and L are each C_1-C_4 alkyl L_{16} is hydrogen, C_1-C_4 alkyl or C_2-C_4 hydroxyalkyl or $-CH_2-CO-NH-$ L_7 is C_1-C_{22} alkyl and L_{18} is $C_{10}-C_{22}$ alkyl, benzyl, phenoxyethylene or phenoxyethylene, Y_3^{\ominus} is a chloride, methylsulfate or acetate ion, and Y_4^{\ominus} is a chloride, methylsulfate or acetate anion or, if L_{18} is hydrogen, is a citrate, lactate or phosphate anion, and L_5 , L_{10} , L_{11} , L_{13} and c are as defined in claim 3.

50

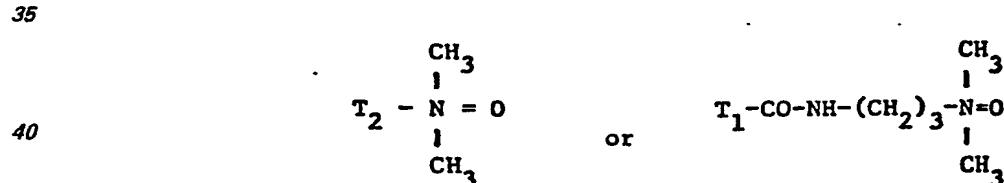
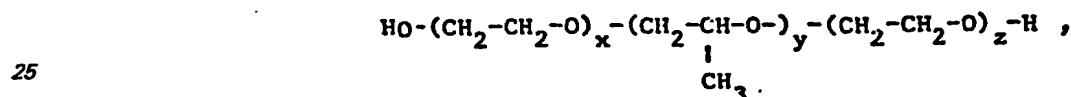
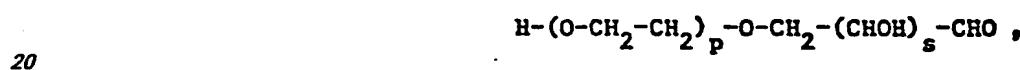
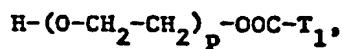
5. A composition according to any one of claims 1 to 4, wherein the nonionic surfactant of component (C) is selected from ethoxylated fatty acids, fatty alcohols, fatty acid amides, alkylphenols or carbohydrates, adducts formed from ethylene oxide and propylene oxide, phosphoric acid polyglycol esters or amine oxides, preferably of one of the formulae

55

60

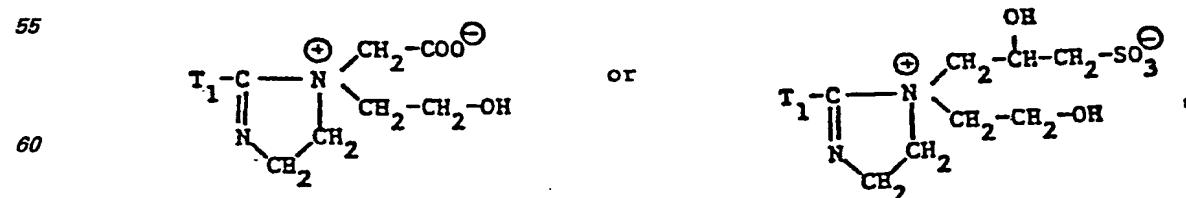
65

0080976



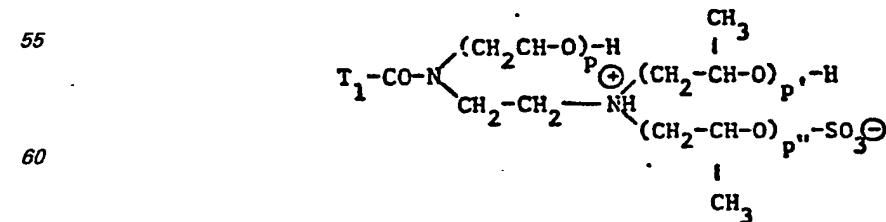
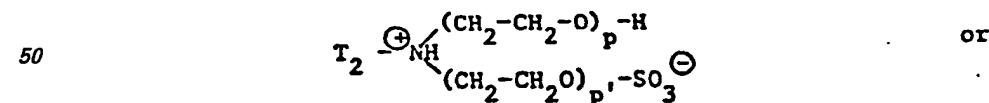
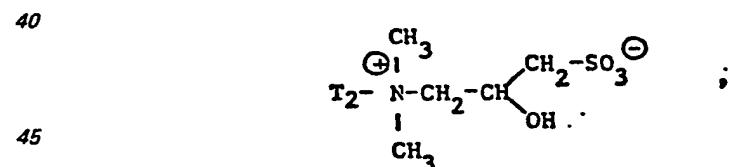
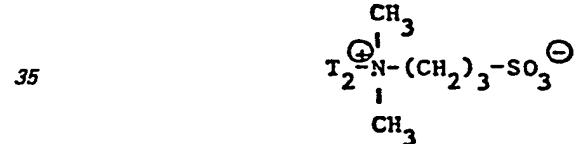
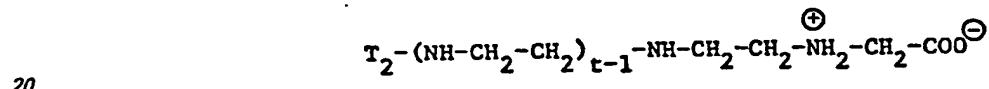
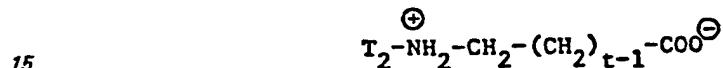
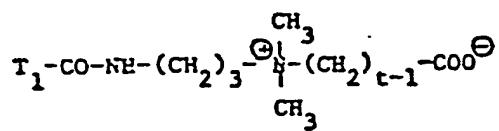
45 in which T_1 is alkyl or alkenyl, each of 7 to 21 carbon atoms, T_2 is alkyl or alkenyl each of 8 to 22 carbon atoms, T_3 , T_3' , T_3'' and T_3''' are each alkyl or alkenyl of 6 to 14 carbon atoms, p is an integer from 1 to 50, each of q , q' and q'' is an integer from 1 to 13, s is 3 or 4, and x , y and z are identical or different integers.

50 6. A composition according to any one of claims 1 to 4, wherein
the surfactant having a positive and a negative charge in each molecule, as component (C), is selected from betaines or sulfobetaines derived from an imidazoline derivative or from an open-chain, aliphatic amine, said betaines having preferably one of the formulae



65

0080976



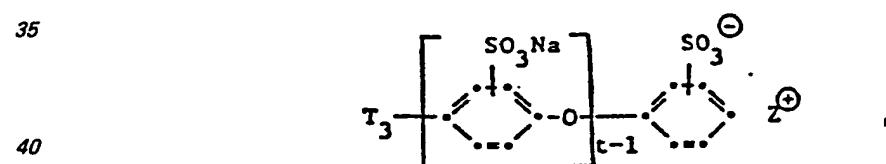
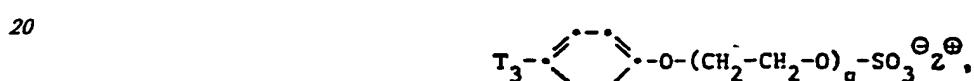
65

0080976

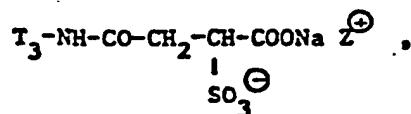
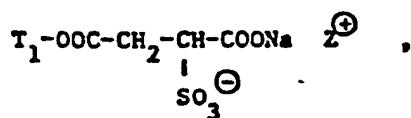
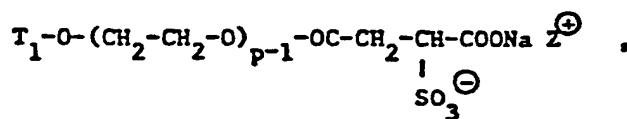
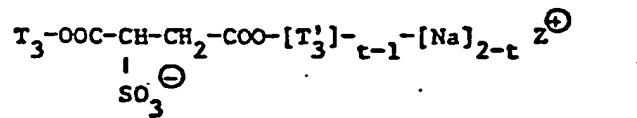
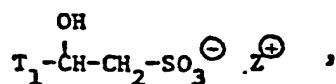
in which T_1 is alkyl or alkenyl having 7 to 21 carbon atoms, T_2 is alkyl or alkenyl having 8 to 22 atoms and p , p' and p'' are each an integer from 1 to 50, and t is 1 or 2.

5 and p' are each an integer from 1 to 50, and t is 1 or 2.

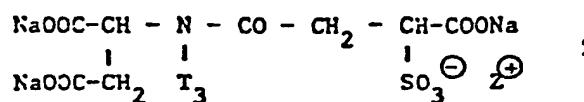
7. A composition according to any one of claims 1 to 4, wherein the anionic surfactant of component (C) is a surfactant of the formula $X^\ominus Z^\oplus$ in which X^\ominus is the radical of a surface-active sarcosinate, a fluorinated surfactant or of a phosphate surfactant and Z^\oplus is an alkali metal cation or an ammonium cation which is unsubstituted or substituted by 1 to 3 (C_1-C_4)alkyl or (C_1-C_4)alkanol radicals, said surfactant preferably corresponding to one of the formulae



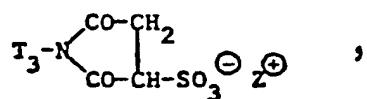
0080976



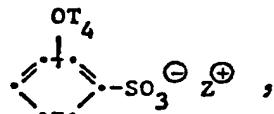
30



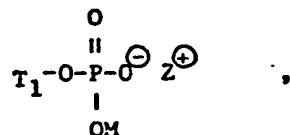
40



45



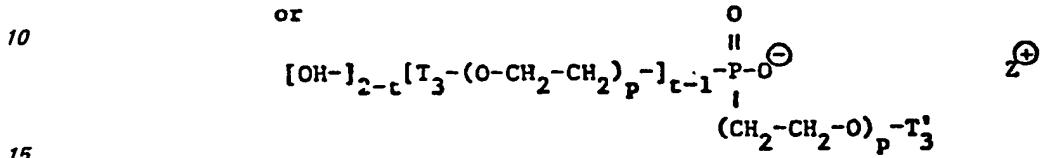
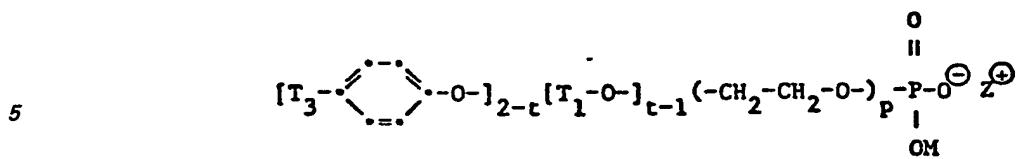
50



55

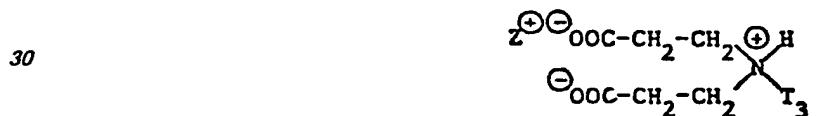
60

65



wherein T_1 and T'_1 are each alkyl or alkenyl of 7 to 21 carbon atoms, T_2 is alkyl or alkenyl, each of 8 to 22 carbon atoms, T_3 and T'_3 are each alkyl or alkenyl of 6 to 14 carbon atoms, T_4 is perfluorinated alkyl or alkenyl, each of 6 to 14 carbon atoms, M is hydrogen, ammonium, an alkali metal or alkyl having 1 to 3 carbon atoms, p and p' are each an integer from 1 to 50, r is an integer from 2 to 6, t is 1 or 2 and Z^\oplus is as defined above.

20 8. A composition according to any one of claims 1 to 4, wherein the anionic surfactant in zwitterion form of component (C) is a surfactant of the formula $X^\ominus Z^\oplus$ in which X^\ominus is the radical of a surfaceactive N-alkyl- α -iminodipropionate or of an imidazolinium dicarboxylic acid derivative which is substituted by alkyl in the 2-position, said surfactant corresponding preferably to one of the formulae



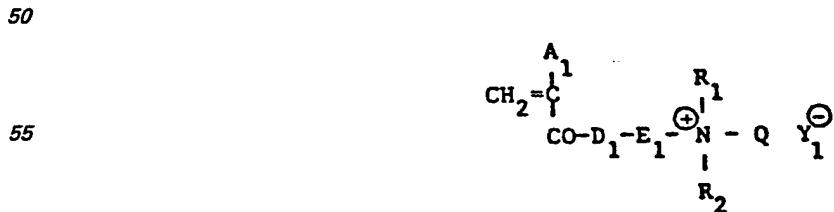
or



45 in which T_3 is alkyl or alkenyl each of 6 to 14 carbon atoms, and Z^\oplus is as defined in claim 7.

9. A composition according to any one of claims 1 to 8, which contains components (A), (B) and (C) in a weight ratio of (A):(B):(C) of 1:(1 to 10):(2 to 400).

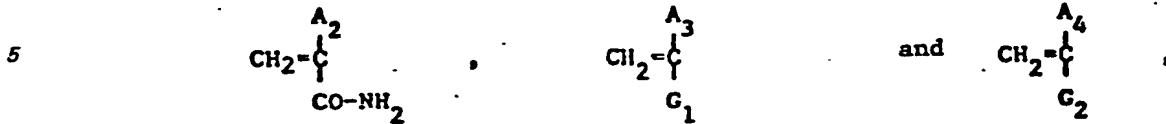
10. A process for the preparation of the composition as claimed in any one of claims 1 to 9, by polymerising a monomer of the formula



60

65

and, optionally at least one comonomer of one of the formulae



10

in which A₁, A₂, A₃, A₄, A₁, E₁, G₁, R₁, R₂, Q and Y₁[⊖] are as defined in claim 1, by water-in-oil emulsion polymerisation in the presence of a water-in-oil emulsifier and optionally an emulsion stabiliser, or by solution polymerisation, in each case in the presence of a polymerisation initiator, to give component (A), precipitating the polymer with a solvent which is soluble in water and in oil and then drying the precipitate which process comprises using the resultant polymer as component (A) and mixing it in an aqueous medium with at least one ammonium salt containing 1 to 3 quaternary nitrogen atoms and having a molecular weight of not more than 9000, as component (B), and also with at least one nonionic surfactant, a surfactant having a positive and a negative charge in each molecule or an anionic surfactant which may be in zwitterion form, as component (C), in the temperature range from 10 to 90°C and at a pH value of 5 to 9, and, if component (C) is an anionic surfactant which may be in zwitterion form, of the formula X[⊖] Z[⊕] according to any one of claims 21 to 30, simultaneously reacting the anionic surfactant at least partially by ion exchange with the copolymer which has been prepared using the comonomer

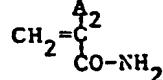
15

the polymer with a solvent which is soluble in water, and in oil, and then drying the precipitate. The process comprises using the resultant polymer as component (A) and mixing it in an aqueous medium with at least one ammonium salt containing 1 to 3 quaternary nitrogen atoms and having a molecular weight of not more than 9000, as component (B), and also with at least one nonionic surfactant, a surfactant having a positive and a negative charge in each molecule or an anionic surfactant which may be in zwitterion form, as component (C), in the temperature range from 10 to 90°C and at a pH value of 5 to 9, and, if component (C) is an anionic surfactant which may be in zwitterion form, of the formula $X^{\ominus} Z^{\oplus}$ according to any one of claims 21 to 30, simultaneously reacting the anionic surfactant at least partially by ion exchange with the copolymer which has been prepared using the comonomer

60

in the temperature range from 10 to 90°C and at a pH value of 5 to 9, and, if component (C) is an anionic surfactant which may be in zwitterion form, of the formula $X^{\ominus} Z^{\oplus}$ according to any one of claims 21 to 30, simultaneously reacting the anionic surfactant at least partially by ion exchange with the copolymer which has been prepared using the comonomer

25



30

as component (A), and with the ammonium salt containing 1 to 3 quaternary nitrogen atoms as component (B).

(b) 11. A process according to claim 10, which comprises using an excess of preferably 4 to 500 moles of at least one anionic surfactant which may be in zwitterion form according to either of claims 7 or 8 per mole of monomeric quaternary ammonium salt employed in the preparation of component (A) and per mole of component (B).

12. Use of a composition as claimed in any one of claims 1 to 9 in cosmetic, preferably hair cosmetic, compositions.

40

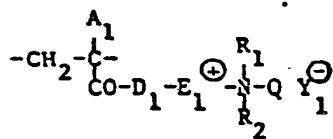
13. A cosmetic, preferably hair care cosmetic, composition, which contains at least one composition as claimed in any one of claims 1 to 9, preferably 0.05 to 1.5 parts by weight, calculated as active substance, of at least one polymeric ammonium salt as component (A), 0.1 to 10 parts by weight, calculated as active substance, of at least one monomeric to oligomeric ammonium salt as component (B), 5 to 20 parts by weight, calculated as active substance, of at least one nonionic surfactant, of a surfactant that carries one positive and one negative charge in each molecule or of an anionic surfactant which may be in zwitterion form as component (C), and optional cosmetic assistants, which composition is preferably diluted with deionised water to a total of 100 parts by weight and adjusted to a pH value of 5 to 8, preferably 5 to 6, with an aqueous solution of sodium hydroxide or citric acid.

14. A method of treating hair, which comprises applying a cosmetic composition as claimed in claim 13 at 20° to 40°C to hair which has been moistened with mains water, and shampooing and conditioning said hair.

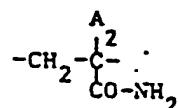
55

Reverendations

60 1. Composition aqueuse à base de sels d'ammonium quaternaire polymères, de sels d'ammonium quaternaire monomères à oligomères et d'agents tensio-actifs non ioniques ou anioniques, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH de 3 à 9 et contient au moins
65 (A) un sel d'ammonium soluble ou micro-émulsifiable dans des systèmes tensio-actifs aqueux, qui présente une distribution de poids moléculaire allant de 10^4 à 10^9 , le poids moléculaire d'au moins 5% en poids, en particulier de 5 à 60% en poids, du sel polymère allant de 10^7 à 10^9 , et le sel comportant des motifs structuraux répétitifs de formule



et éventuellement, dans un ordre quelconque, au moins un des motifs structuraux répétitifs de formules
10



dans lesquelles A_1 , A_2 , A_3 et A_4 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle; G_1 et G_2
35 sont différents l'un de l'autre et représentent chacun $-\text{CN}$, $-\text{CCOH}$ ou $-\text{CO}-\text{D}_2-\text{E}_2-\text{N}^{\text{R}}_{\text{R}_4}$

40 3; D_1 et D_2 sont chacun un atome d'oxygène ou $-\text{NH}$; E_1 et E_2 représentent chacun un radical alkylène ayant de 1 à 4 atomes de carbone, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle; R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent chacun un groupe méthyle ou éthyle; Q représente un groupe alkyle, hydroxyalkyle, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe benzyle; et

45 Y_1^- représente un anion halogénure, un anion alkylsulfate ou alkylphosphonate ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans le radical alkyle;

(B) un sel d'ammonium qui possède de 1 à 3 atomes d'azote quaternaire et qui a un poids moléculaire de 9000 au plus; et

(C) un agent tensio-actif non ionique, un agent tensio-actif ayant dans sa molécule à la fois une charge positive et une charge négative, ou un agent tensio-actif anionique, éventuellement amphotère, ou des mélanges de ceux-ci,

50 le sel d'ammonium polymère en tant que composant (A) comportant également, dans le cas d'utilisation d'un agent tensio-actif anionique en tant que composant (C), en plus de motifs structuraux de formule

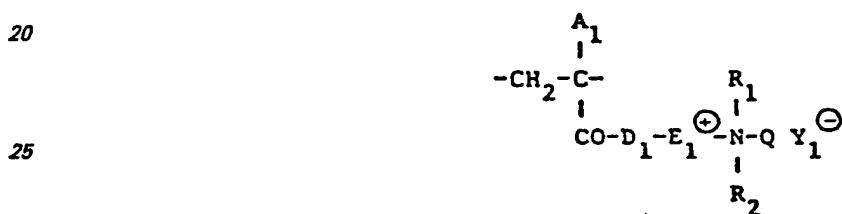


des motifs structuraux de formule

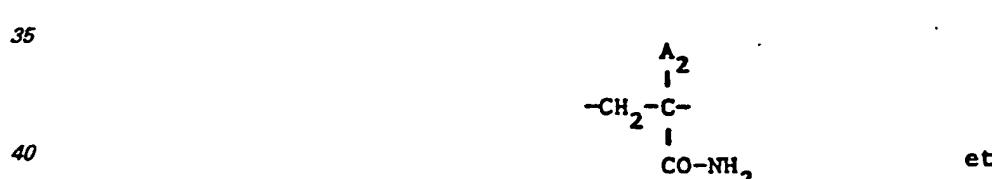


et l'agent tensio-actif anionique étant mis à réagir au moins en partie avec les composants (A) et (B) par échange d'ions.

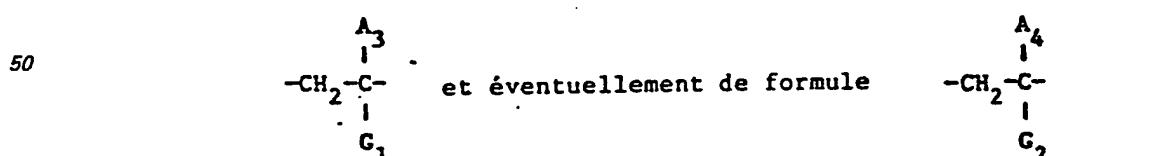
15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient en tant que composant (A) un sel d'ammonium qui comporte en moyenne de 5 à 100% en mole ou, dans la mesure où on utilise en tant que composant (C) un agent tensio-actif anionique, en moyenne de 5 à 80% en mole de motifs structuraux de formule



30 de 0 à en moyenne 95% en mole ou, dans la mesure où on utilise en tant que composant (C) un agent tensio-actif anionique, en moyenne 10 à 75% en mole de motifs structuraux de formule



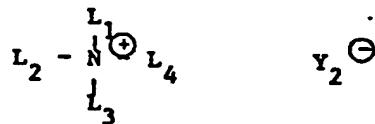
45 de 0 à en moyenne 10% en mole de motifs structuraux de formule



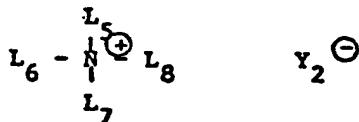
A₁, A₂, A₃, A₄, D₁, E₁, G₁, G₂, R₁, R₂, Q et Y₁⁻ ayant les significations données dans la revendication 1.

60 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient en tant que composant (B) un sel d'ammonium qui correspond à la formule

0080976



ou de préférence à la formule

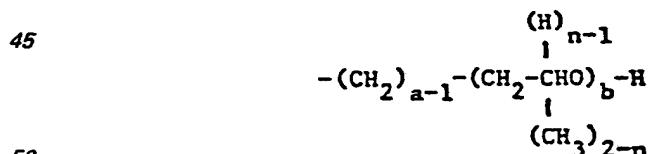


15

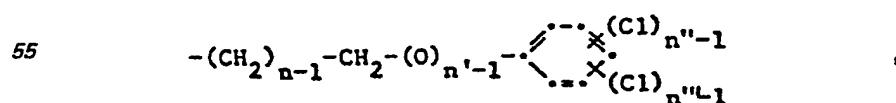
dans lesquelles L_1 est un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle, ayant au plus 4 atomes de carbone, qui est éventuellement substitué par un groupe hydroxyle; L_2 , L_3 et L_4 représentent chacun un radical alkyle ou alcényle, éventuellement ramifié, contenant au plus 22 atomes de carbone, qui est éventuellement interrompu par des atomes d'oxygène ou par des restes amido et qui est éventuellement substitué en bout de chaîne par un groupe hydroxyle, carbamyle, dialkylamino, phényle ou phénoxy non substitué, phényle ou phénoxy substitué par un atome d'halogène ou substitué par un reste halogénométhyle, les radicaux L_2 , L_3 et L_4 interrompus par $-O-$ ou par $-CONH-$ comportant chacun au total 120 atomes de carbone au maximum ou, dans le cas de sels d'ammonium ayant deux atomes d'azote quaternaire, un des radicaux L_2 , L_3 ou L_4 de type indiqué est substitué en bout de chaîne par un cation di- ou tri-alkylammonium, les restes alkyle dans les substituants alkylamino ou alkylammonium comportant de 1 à 4 atomes de carbone et étant éventuellement substitués par un groupe hydroxyle, ou bien L_3 et L_4 forment ensemble, avec l'atome d'azote quaternaire, un cycle 4,5-dihydro-imidazole ou un cycle 3,4,5,6-tétrahydropyrimidine, ces cycles étant substitués en position 2 par un groupe alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone et, sur l'atome d'azote quaternaire, par L_1 et L_2 qui ont chacun les significations indiquées ou, dans le cas de sels d'ammonium ayant 3 atomes d'azote quaternaire, L_1 et L_2 ont les significations données pour L_1 ;

L_3 représente un radical carbalcoxyalkyle ou carbalcényoxyalkyle, ayant de 8 à 22 atomes de carbone dans la portion carbalcoxy ou carbalcényoxy et 1 ou 2 atomes de carbone dans la portion alkyle; et

35 L_4 représente un radical alkyle à chaîne droite ayant de 5 à 8 atomes de carbone, qui est interrompu par 2 atomes d'azote quaternaire, les atomes d'azote étant reliés par un groupe éthylène ou propylène et étant chacun substitués par les radicaux L_1 et L_3 qui ont les significations données en dernier lieu; L_5 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, ou un groupe alcényle ayant 3 ou 4 atomes de carbone; L_6 , L_7 et L_8 représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 3 à 22 atomes de carbone, ou l'un des restes de formules



50



60

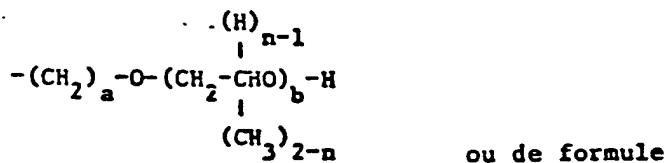


65

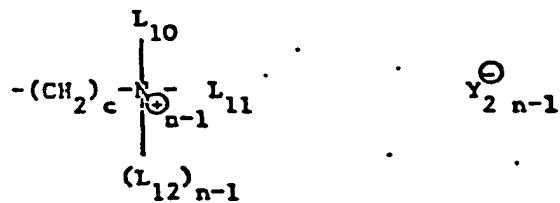
0080976

dans lesquelles L₉ est un groupement hydroxyéthyle ou alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, ou bien L₉ est un radical de formule

5



10

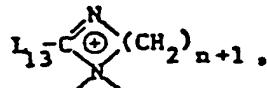


15

25

dans lesquelles L₁₀ et L₁₁ sont chacun un groupe méthyle, éthyle ou hydroxyéthyle; a va de 1 à 22, b va de 1 à 40 et c va de 1 à 6; ou L₇ et L₈ forment ensemble, avec l'atome d'azote quaternaire, un cycle de formule

30



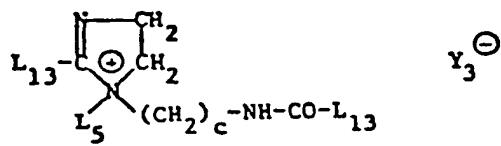
35

dans laquelle L₁₃ est un groupe alkyle ou alcényle ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et n, n', n'' et n''' représentent chacun 1 ou 2; et Y₂[⊖] représente un anion halogénure, un anion alkylsulfate ou alkylphosphonate ayant de 1 à 4 atomes de carbone dans le radical alkyle, ou l'anion d'un acide alkylcarboxylique ou d'un acide oxycarboxylique, contenant au plus 6 atomes de carbone, ou d'un acide phosphorique.

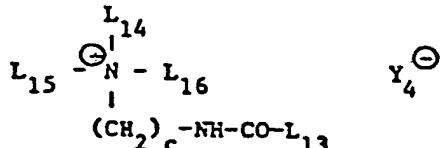
40

4. Composition selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'elle contient en tant que composant (B) un sel d'ammonium qui correspond à l'une des formules

45

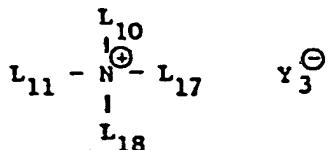


50



ou en particulier

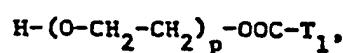
60



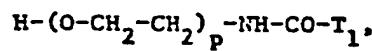
dans lesquelles L₁₄ et L₁₅ représentent chacun un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone; L₁₈ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, ou -CH₂-CO-NH₂; L₁₇ représente un radical alkyle ayant de 10 à 22 atomes de carbone; et L₁₈ représente un radical alkyle ayant de 10 à 22 atomes de carbone, un radical benzyle, phénoxyméthylène ou phén oxyéthylène; Y₃[⊖] représente un anion chlorure, méthylsulfate ou acétate; Y₄[⊖] représente un anion chlorure, méthylsulfate ou acétate ou, dans la mesure où L₁₈ est un atome d'hydrogène, un anion citrate, lactate ou phosphate; et L₅, L₁₀, L₁₁ et c ont les significations données dans la revendication 3.

5 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient en tant qu'agent tensio-actif non ionique pour le composant (C) des acides gras, alcools gras, amides gras, alkylphénols ou hydrates de carbone, oxy-éthylés, des produits d'addition d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, des phosphates de polyglycols ou des oxydes d'amines, qui correspondent de préférence à l'une des formules

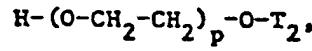
15



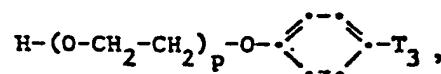
20



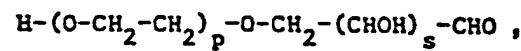
25



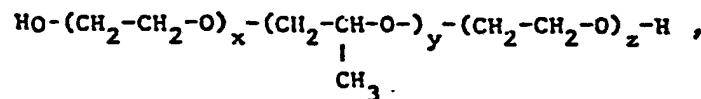
30



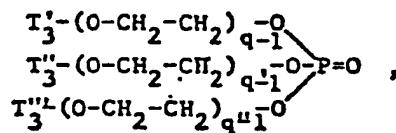
35



40

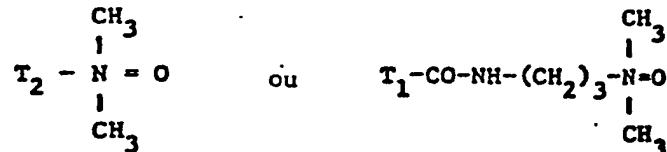


45



50

55

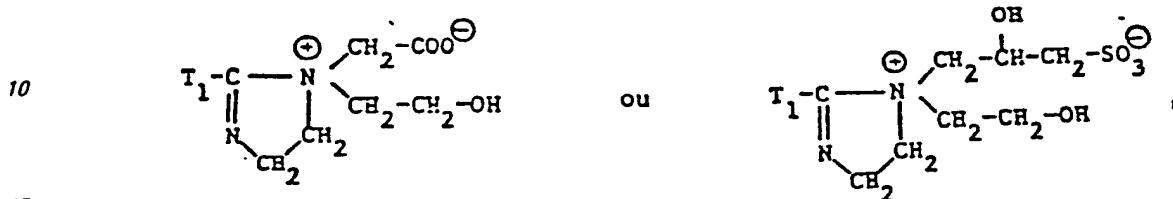


60

dans lesquelles T₁ représente un groupe alkyle ou alcényle ayant de 7 à 21 atomes de carbone; T₂ représente un groupe alkyle ou alcényle ayant de 8 à 22 atomes de carbone; T₃, T_{3'}, T_{3''} et T_{3'''} représentent chacun un groupe alkyle ou alcényle ayant de 6 à 14 atomes de carbone; p est un nombre entier allant de 1 à 50; q, q' et q'' sont chacun un nombre entier allant de 1 à 13; s est 3 ou 4; et x, y et z représentent des nombres entiers égaux ou différents les uns des autres.

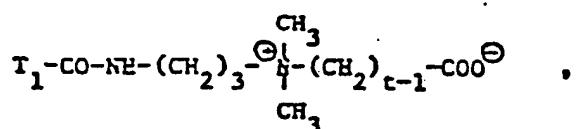
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient, pour le composant (C), en tant qu'agent tensio-actif ayant dans sa molécule à la fois une charge positive et une charge négative, des bétaines ou des sulfobétaines qui dérivent d'un dérivé d'imidazoline ou d'une amine aliphatique à chaîne ouverte, ces bétaines correspondant de préférence à l'une des formules

5

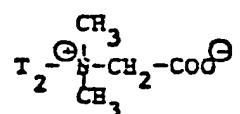


15

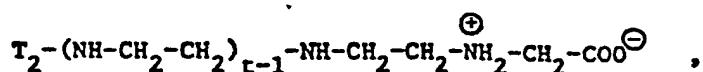
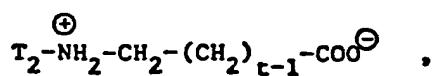
20



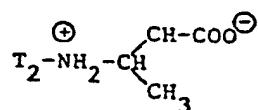
25



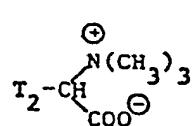
35



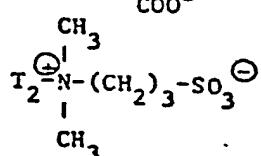
45



50



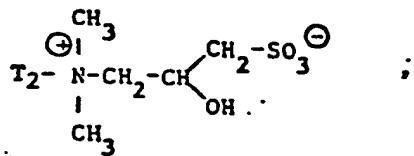
55



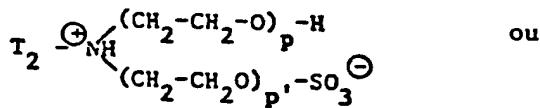
60

65

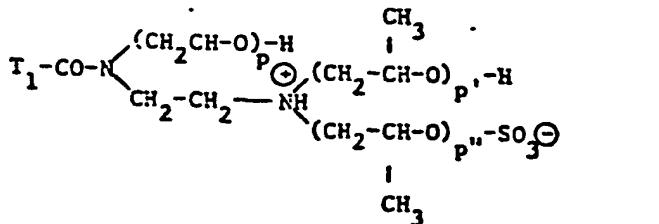
5



10



15



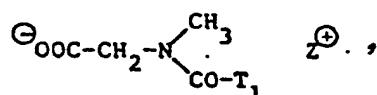
20

25

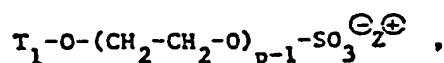
dans lesquelles T_1 représente un groupe alkyle ou alcényle ayant de 7 à 21 atomes de carbone; T_2 représente un groupe alkyle ou alcényle ayant de 8 à 22 atomes de carbone; p , p' et p'' sont chacun un nombre entier allant de 1 à 50; et t est 1 ou 2.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient, en tant qu'agent tensio-actif anionique pour le composant (C), un agent tensio-actif de formule $\text{X}^\ominus \text{Z}^\oplus$, dans laquelle X^\ominus représente le reste d'un sarcosinate tensio-actif, d'un sulfat (éther-sulfate) tensio-actif, d'un sulfonate tensio-actif ou d'un dérivé d'acide sulfosuccinique tensio-actif, d'un agent tensio-actif fluoré ou d'un agent tensio-actif phosphaté, et Z^\oplus représente un cation de métal alcalin ou un cation ammonium éventuellement substitué par 1 à 3 restes alkyle en C_{1-4} ou alcool en C_{1-4} , l'agent tensio-actif correspondant de préférence à l'une des formules

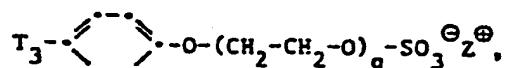
40



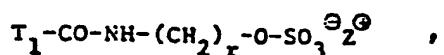
45



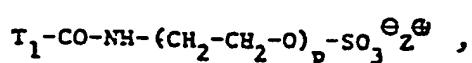
50



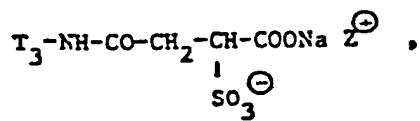
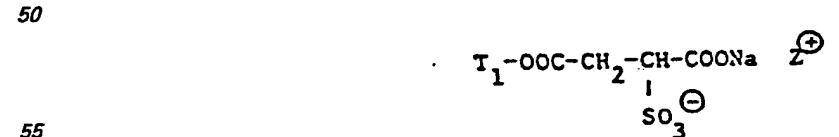
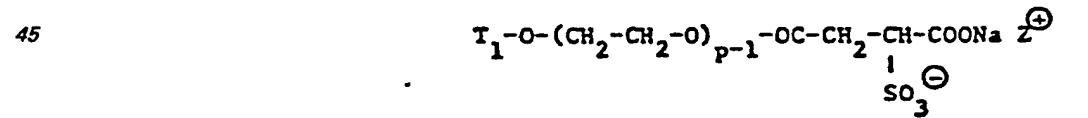
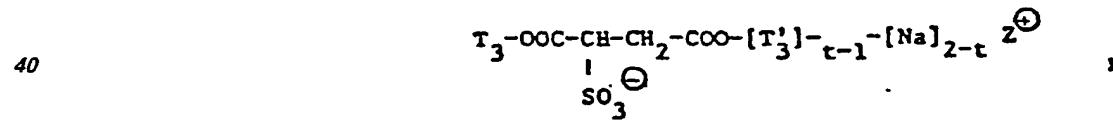
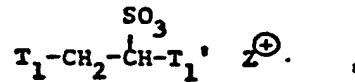
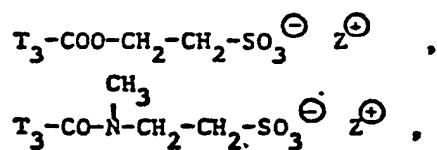
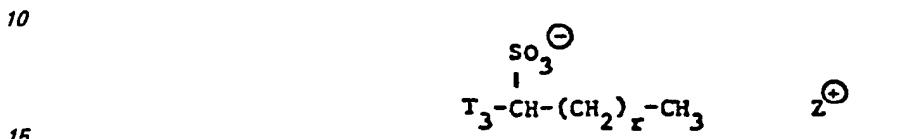
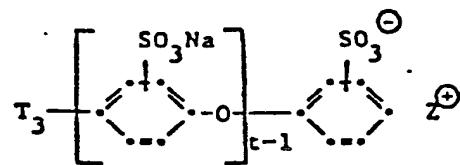
55



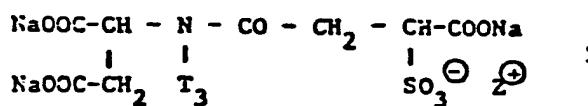
60



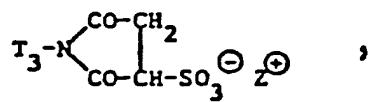
65



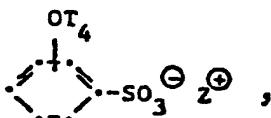
0080976



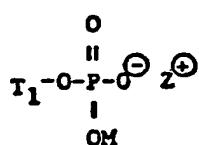
5



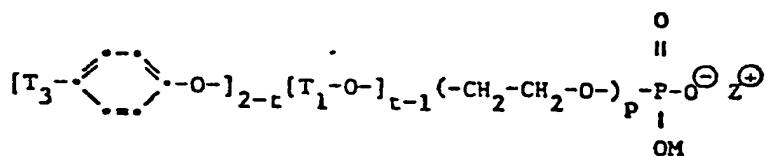
10



15

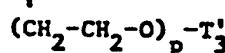
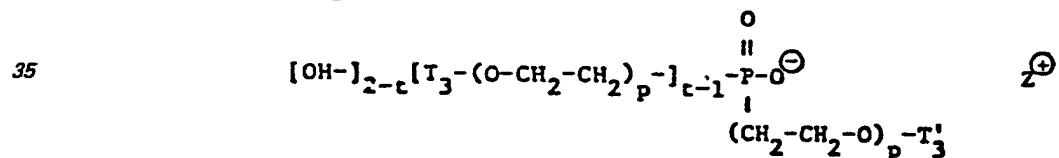


20



30

ou



35

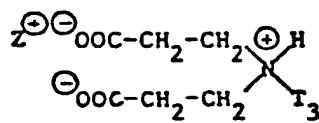
dans lesquelles T_1 et T'_1 représentent chacun un radical alkyle ou alcényle ayant de 7 à 21 atomes de carbone; T_2 représente un radical alkyle ou alcényle ayant de 9 à 22 atomes de carbone; T_3 et T'_3 représentent chacun un radical alkyle ou alcényle ayant de 6 à 14 atomes de carbone; T_4 représente un radical alkyle ou alcényle perfluoré ayant de 6 à 14 atomes de carbone; M représente un atome d'hydrogène, le groupe ammonium, un métal alcalin ou un groupe alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone; p et p' représentent chacun un nombre entier allant de 2 à 6; q représente un nombre entier allant de 6 à 12; r est un nombre entier allant de 2 à 6; t est 1 ou 2; et Z^\oplus a les significations données.

45 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient, pour le composant (C), en tant qu'agent tensio-actif anionique, amphotère, un agent tensio-actif de formule $X^\ominus Z^\oplus$, dans laquelle X^\ominus représente le reste d'un N-alkyl- α iminodipropionate tensio-actif ou d'un dérivé d'acide imidazoliniumdicarboxylique substitué en position 2 par un groupes alkyle, l'agent tensio-actif correspondant ds préférence à l'une des formules

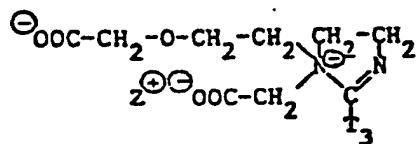
55

60

65



ou

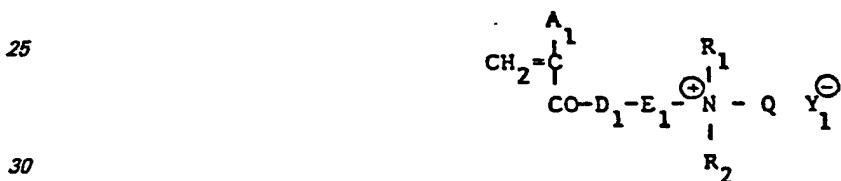


15

dans lesquelles R_3 représente un groupe alkyle ou alcényle ayant de 6 à 14 atomes de carbone et Z^{\oplus} a les significations données dans la revendication 7.

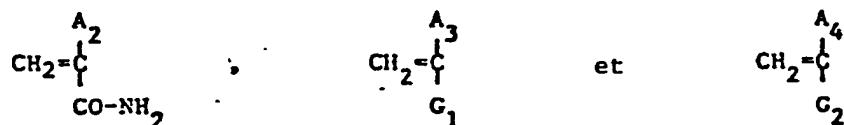
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés par le fait qu'elle contient les composants (A), (B) et (C) en une proportion en poids (A):(B):(C) de 1:(1 à 10):(2 à 400).

20 10. Procédé pour la préparation de la composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel on polymérise un monomère de formule



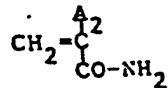
et, éventuellement, au moins un comonomère d'une des formules

35



45 45. dans lesquelles $\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3, \text{A}_4, \text{D}_1, \text{E}_1, \text{C}_1, \text{R}_1, \text{R}_2, \text{Q}$ et Y_1^{\ominus} ont les significations données dans la revendication 1, par polymérisation en émulsion eau-dans-huile en présence d'un émulsifiant eau-dans-huile et, éventuellement, d'un stabilisant d'émulsion, ou par polymérisation en solution, en présence chaque fois d'un amorceur de polymérisation, pour aboutir au composant (A), en précipite le polymère avec un solvant soluble aussi bien dans l'eau que dans l'huile, puis on le sèche, caractérisé par le fait que l'on utilise en tant que composant (A) le polymère ainsi obtenu et on le mélange en milieu aqueux avec au moins, en tant que composant (B), un sel d'ammonium comportant de 1 à 3 atomes d'azote quaternaire et ayant un poids moléculaire de 9000 au plus, ainsi qu'avec, en tant que composant (C), au moins un agent tensio-actif non ionique, un agent tensio-actif ayant dans sa molécule à la fois une charge positive et une charge négative, ou un agent tensio-actif anionique, éventuellement amphotère, à une température de 10 à 90°C et à un pH de 3 à 55 9, en faisant réagir simultanément, au moins en partie, dans la mesure où on utilise, en tant que composant (C), un agent tensio-actif anionique, éventuellement amphotère, de formule $\text{X}^{\oplus} \text{Z}^{\oplus}$ selon l'une des revendications 7 et 8, l'agent tensio-actif anionique avec, en tant que composant (A), le copolymère préparé par utilisation du comonomère

60



65

0 080 976

et avec, en tant que composant (B), le sel d'ammonium comportant de 1 à 3 atomes d'azote quaternaire, par échange d'ions, de préférence à une température de 10 à 90°C, pendant 30 à 100 minutes.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on utilise un excès, de préférence de 4 à 500 moles, d'au moins un agent tensio-actif anionique éventuellement amphotère selon l'une des revendications 7 et 8, par mole du sel d'ammonium quaternaire, monomère, utilisé pour la préparation du composant (A), et par mole de composant (B).

12. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans des produits cosmétiques, de préférence dans des produits cosmétiques capillaires.

13. Produits cosmétiques, de préférence produits cosmétiques capillaires, caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins une des compositions selon l'une des revendications 1 à 9, en particulier 0,05 à 1,5 partie en poids, calculée en tant que substance active, d'au moins un sel d'ammonium polymère, en tant que composant (A), 0,1 à 10 parties en poids, calculées en tant que substance active, d'au moins un sel d'ammonium monomère à oligomère, en tant que composant (B), 5 à 20 parties en poids, calculées en tant que substance active, d'au moins un agent tensio-actif non ionique, d'un agent tensio-actif ayant dans sa molécule à la fois une charge positive et une charge négative, ou d'un agent tensio-actif anionique, éventuellement amphotère, en tant que composant (C), et éventuellement des produits cosmétiques auxiliaires, les produits étant de préférence dilués, avec de l'eau désionisée, à 100 parties en poids au total, et ajustés à un pH de 5 à 8, de 5 à 6 de préférence, avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'acide citrique.

14. Procédé de traitement capillaire, caractérisé par le fait que l'on applique, à 20-40°C, un produit cosmétique selon la revendication 13 sur des cheveux mouillés à l'eau du robinet, shampooigne les cheveux et les conditionne.

25

30

35

40

45

50

55

60

65